

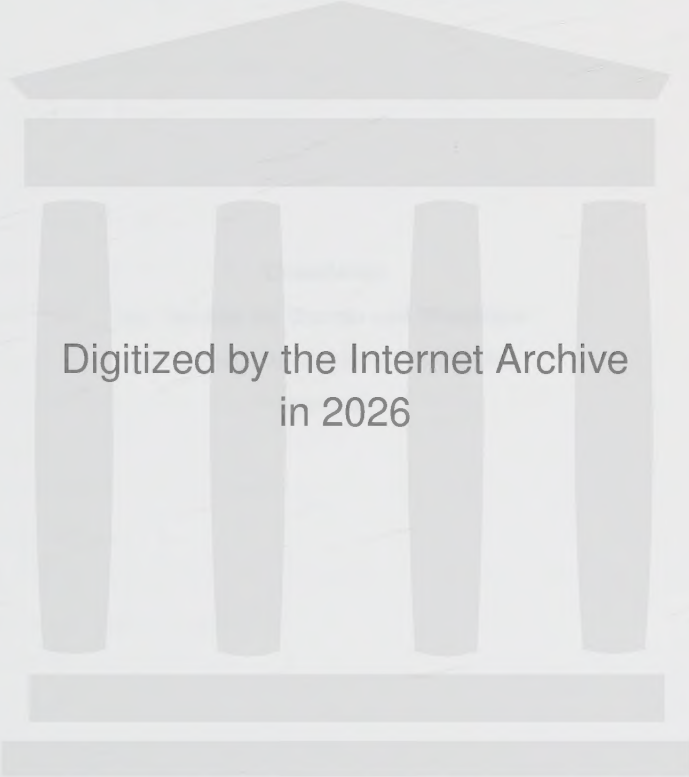
Beiträge zur Chemie von [n.1.1]Propellanen

Jan Morf

Disbui. München

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Beiträge zur Chemie von [n.1.1]Propellanen

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig – Maximilians – Universität
München

vorgelegt von
Jan Morf
aus Marburg/Lahn

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Bei der Fakultät eingereicht: 31.3.88

Tag der mündlichen Prüfung: 18.5.88

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Ludwig – Maximilians – Universität München in der Zeit von November 1983 bis September 1986.

Meinem Lehrer, Herrn Szeimies, danke ich herzlich für seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung und den mir immer gewährten großen Freiraum.

Allen, die mir auf unterschiedliche Weise bei der Durchführung dieser Arbeit geholfen haben, danke ich an dieser Stelle:

- meinen Freunden und Bekannten am Institut.
- Frl. Andrea Röder für ihre hilfreiche Mitarbeit zu Beginn dieser Arbeit.
- den Fortgeschrittenen – Praktikanten Stefan Diemer, Henry Ederle, Josef Feuerstein, Klaus – Peter Hartmann, Elke Holinski und Bernhard Sixt für die tatkräftige Mithilfe im Labor.
- Herrn Huber und seinen Mitarbeiterinnen für die stets zuverlässige und rasche Anfertigung der Spektren.
- Herrn Seidl, Herrn Schulz und Frau Schwarz für die sorgfältige Anfertigung der Massenspektren und Mikroanalysen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einführung und Problemstellung	1
II.	Norpinane	6
1.	Syntheseidee und Ausgangsmaterialien	6
2.1.	Diiodnorpinan 20a : Synthese und Mechanismus	10
2.2.	Iodaddition an Tricycloheptyl – Derivate	12
2.3.	Diiodnorpinan 20a : Funktionalisierungsversuche	15
2.4.	Diskussion	17
3.	Schwefelsubstituierte Norpinane	19
3.1.	Ausgangsmaterialien	19
3.2.	Funktionalisierungsversuche	21
3.3.	Sulfid – , Sulfoxid – und Sulfon – Synthesen	24
3.4.	NMR – Spektren der Sulfoxide	28
3.5.	Aspekte	32
III.	Propellan – Synthesen	34
1.	Einführung	34
2.	Homologe Reihe der Tricycloheptylalkohole	35
3.	Synthese der Ausgangsmaterialien	38
3.1.	Brom – tricycloheptyl – ethanol 38c	38
3.2.	Synthese der Brom – chlorethyl – und Brom – bromethyl – tricycloheptane 38h und 38e	42
3.3.	Synthese der höheren homologen Bromalkohole und Dihalogenide	45
3.4.	NMR – Spektren	46
4.	[3.1.1] – und [4.1.1]Propellan 8 und 9	50
4.1.	Synthese des [3.1.1]Propellan – Derivats 8	50

4.2.	Synthese des [4.1.1]Propellan – Derivats 9	57
4.3.	Spektren der Propellane 8 und 9	59
4.3.1.	IR – Spektren	59
4.3.2.	NMR – Spektren	61
5.	[2.1.1]Propellan 7 – Syntheseveruche	63
5.1.	Reaktion der Dihalogenide 38e und 38h mit BuLi	63
5.2.	Deuterierungsexperimente	69
5.3.	Methylierungsexperimente	73
5.4.	Diskussion	75
5.4.1.	Mechanistische Betrachtungen	75
5.4.2.	Thermodynamische Betrachtungen	81
6.	Zusammenfassung	83

Experimenteller Teil

I.	Allgemeines	85
1.	Physikalische Meßgeräte	85
2.	Gaschromatograph	86
3.	Bestrahlungsapparatur	86
4.	Schichtchromatographie	86
5.	Lösungsmittel	86
6.	Allgemeine Arbeitsweise	86
7.	Herkunft der Chemikalien und Synthese wichtiger Ausgangsverbindungen	87
II.	Norpinane	88
1.	Synthese der Dihalonorpinane 20a,b,c	88
1.1.	<i>endo</i> – <i>syn</i> – 6,7 – Diiodbicyclo[3.1.1]heptan (20a)	88

1.1.1.	Darstellung in Tetrachlorkohlenstoff	88
1.1.2.	Darstellung in Dimethylformamid unter Zusatz von Kaliumiodid	88
1.1.3.	Darstellung in Dimethylformamid ohne Zusatz von Kaliumiodid	89
1.1.4.	Umsetzung von 20a mit Lithiumbromid	89
1.2.	<i>endo</i> -6-Chlor- <i>syn</i> -7-iodbicyclo[3.1.1]heptan (20b)	90
1.2.1.	Darstellung in Dimethylformamid unter Zusatz von Lithiumchlorid	90
1.2.2.	Darstellung in Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von tetra- <i>n</i> -Butyl-ammoniumchlorid	91
1.3.	<i>endo</i> -6-Brom- <i>syn</i> -7-iod[3.1.1]bicycloheptan (20c)	91
1.3.1.	Darstellung in Dimethylformamid unter Zusatz von Lithiumbromid	91
1.3.2.	Darstellung in Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von tetra- <i>n</i> -Butyl-ammoniumbromid	92
2.	Iod-Addition an Tricycloheptylderivate 14x	92
2.1.	<i>exo</i> -6-Chlor- <i>syn,syn</i> -6,7-diiodbicyclo[3.1.1]heptan (20d) und <i>endo</i> -6-Chlor- <i>anti</i> -6- <i>syn</i> -7-diiodbicyclo[3.1.1]heptan (21d)	92
2.2.	<i>exo</i> -6-Brom- <i>syn,syn</i> -6,7-diiodbicyclo[3.1.1]heptan (20e) und <i>endo</i> -6-Brom- <i>anti</i> -6- <i>syn</i> -7-diiodbicyclo[3.1.1]heptan (21e)	94
2.3.	<i>exo</i> -6- <i>endo,syn</i> -6,7-Triiodbicyclo[3.1.1]heptan (20f)	95
2.4.	6- <i>endo</i> -7- <i>syn</i> -Diiodbicyclo[3.1.1]heptan-6- <i>anti</i> -carbon- säure-methylester (20g) und <i>exo</i> -7- <i>syn</i> -diiodbicyclo[3.1.1]- heptan-6- <i>syn</i> -carbonsäure-methylester (21g)	95
2.5.	Umsetzung von 14f mit Iod	96
2.6.	Umsetzung von 14g mit Iod	96
2.7.	Umsetzung von 14h mit Iod	97
2.8.	Synthese von 2-Trimethylsilyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (14i) und seine Umsetzung mit Iod	97
2.8.1.	Synthese von 14i	97
2.8.1.1.	3-Trimethylsilylcyclohex-1-en	97

2.8.1.2.	7,7 – Dibrom – 2 – trimethylsilyl – bicyclo[4.1.0]heptan	98
2.8.1.3.	2 – Trimethylsilyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (14i)	98
2.8.2.	<i>endo, syn</i> – 6,7 – Diiod – 1 – trimethylsilylbicyclo[3.1.1]heptan (20h)	99
3.	Reaktionen der Halogenornorpinane	100
3.1.	Allgemeine Arbeitsmethodik	100
3.2.1.	Umsetzung von 20a mit BuLi	100
3.2.2.	Umsetzung von 20a mit <i>t</i> –BuLi	101
3.2.3.	Umsetzung von 20a mit Lithium – di – <i>n</i> – butylcuprat	101
3.2.4.	Umsetzung von 20a mit Lipshutz – Cupraten	102
3.2.5.	Umsetzung von 20a mit Lithiumaluminium – hydrid	102
3.2.6.	Umsetzung von 20a mit Kalium – <i>t</i> – butylat	102
3.2.7.	Umsetzung von 20a mit Lithium – diisopropylamin	103
3.2.8.	Umsetzung von 20a mit Magnesium	103
3.2.9.	Umsetzung von 20a mit Natriumhydrid	103
3.2.10.	Umsetzung von 20b mit Natriumcyanid	104
3.2.11.	Umsetzung von 20c mit Natriumcyanid	104
3.2.12.	Umsetzung von 20g/21g mit Natriumcyanid	104
3.2.13.	Umsetzung von 20d/21d mit Natriumcyanid	104
3.2.14.	Umsetzung von 20e/21e mit Natriumcyanid	105
3.3.1.	Umsetzung von 14d mit Lithiumaluminiumhydrid	105
3.3.2.	Umsetzung von 14d mit Kalium – <i>t</i> – butylat	105
4.	Schwefelsubstituierte Norpinane und Tricycloheptane	106
4.1	Sulfid – Synthesen	106
4.1.1.	1 – Methylthio – tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (32a)	106
4.1.2.2	1,7 – Bis(methylthio) – tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (33a)	106
4.1.3.	1,7 – Bis(phenylthio) – tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (33b)	107
4.1.4.	6 – <i>endo</i> – Brom – 7 – <i>syn</i> – phenylthio – bicyclo[3.1.1]heptan (17b)	108
4.1.5.	6 – <i>endo</i> – Iod – 7 – <i>syn</i> – phenylthio – bicyclo[3.1.1]heptan (17c)	109

4.2.	Sulfoxid- und Sulfon-Synthesen	110
4.2.1.	Allgemeine Arbeitsmethodik	110
4.2.2.	6-endo-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfoxid (29b)	110
4.2.3.	Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl-phenylsulfoxid (27b)	111
4.2.4.	6-endo-(7-syn-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfoxid)-phenylsulfoxid (18b) und 6-endo-(7-anti-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfoxid)-phenylsulfoxid (19b)	111
4.2.5.	Methyl-phenylsulfoxid (28b)	113
4.2.6.	Methyl-phenylsulfon (28c)	114
4.2.7.	6-endo-(7-syn-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfon)-phenylsulfon (18c) und 6-endo-(7-anti-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfon)-phenylsulfon (19c)	114
4.2.8.	Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl-methylsulfon (32c)	116
4.2.9.	Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl-phenylsulfon (27c)	116
4.2.10.	6-endo-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfon (29c)	117
4.3.	Reaktionen der schwefelsubstituierten Norpinane	118
4.3.1.	Isomerisierung von 29b mit Kalium- <i>t</i> -butylat	118
4.3.2.	Isomerisierung von 29c mit Kalium- <i>t</i> -butylat	119
4.3.3.	Umsetzung von 17c mit BuLi unter Zusatz von Methyljodid	119
4.3.4.1.	Umsetzung von 18c mit Kalium- <i>t</i> -butylat zu 27c	121
4.3.4.2.	Umsetzung von 18c/19c mit Kalium- <i>t</i> -butylat unter Zusatz von Methyljodid zu 27c und 28c	121
4.3.5.1.	Umsetzung von 18b mit Kalium- <i>t</i> -butylat zu 27b	122
4.3.5.2.	Umsetzung von 18b/19b mit Kalium- <i>t</i> -butylat unter Zusatz von Methyljodid zu 27b und 28b	122
4.3.6.	(7-Deutero-tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)phenylsulfon (34a)	123
4.3.7.	(7-Chlor-tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)phenylsulfon (34b)	123



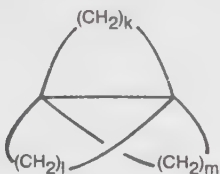
III.	Propellan – Synthesen	125
1.	Synthesen der Tricycloheptylalkohole	125
1.1.	2 – (Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept – 1 – yl)ethan – 1 – ol (38a)	125
1.1.1.	Aus 31a und Ethylenoxid in Ether als Lösungsmittel	125
1.1.2.	Aus 31a und Ethylenoxid in Hexan als Lösungsmittel	126
1.1.3.	Aus 1 – Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptyl – grignard (31c) und 2 – Bromethan – 1 – ol	126
1.2.	3 – (Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept – 1 – yl)propan – 1 – ol (39a)	127
1.2.1.	Aus 31c und 3 – Brompropan – 1 – ol	127
1.2.2.	Aus 31a und Oxetan	128
1.3.	4 – (Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept – 1 – yl)butan – 1 – ol (40a)	128
1.3.1.	Aus 31c und 4 – Brombutan – 1 – ol unter Verwendung von Dilithiumkupfertetrachlorid als Katalysator	128
1.3.2.	Aus 31c und 4 – Brombutan – 1 – ol unter Verwendung von Kupfer(I)bromid – dimethylsulfid – Komplex als Katalysator	129
2.	Synthesen der 7 – Brom – tricycloheptylalkohole	129
2.1.	2 – (7 – Brom – tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept – 1 – yl)ethan – 1 – ol (38c), 4 – Tolylsulfonsäure – [2 – (7 – Brom – tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept – 1 – yl)ethylester (38d) und 1 – Brom – 7 – (2 – brometh – 1 – yl) – tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (38e)	129
2.2.	Umsetzung von 38d mit Lithiumbromid	131
2.3.	3 – (7 – Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept – 1 – yl)propan – 1 – ol (39b)	132
2.4.	4 – (7 – Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept – 1 – yl)butan – 1 – ol (40b) und 1 – Brom – 7 – (4 – brombut – 1 – yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (40c)	133
3.	Synthesen der 1 – Brom – tricycloheptylhalogenide	135
3.1.	1 – Brom – 7 – (2 – chloreth – 1 – yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (38h)	135
3.2.	1 – Brom – 7 – (2 – brometh – 1 – yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (38e)	136
3.2.1.	Synthese ohne LiBr – Zusatz	136

3.2.2.	Synthese unter LiBr – Zusatz	136
3.3.	1 – Brom – 7 – (3 – chlorprop – 1 – yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (39d)	137
3.4.	1 – Brom – 7 – (3 – bromprop – 1 – yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (39c)	137
4.	Synthesen der Propellane 8 und 9	138
4.1.	Tetracyclo[5.3.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]decan (8) (aus 39d und BuLi) und seine Umlagerung zum 1,2,3,5,6,7 – Hexahydronaphthalin (49)	138
4.2.	Tetracyclo[5.3.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]decan (8) (aus 39c und BuLi)	139
4.3.	3 – Bromprop – 1 – yl – 1 – tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (39e)	140
4.3.1.	Unabhängige Synthese aus 31c und 1,3 – Dibrompropan	140
4.3.2.	Aus 39c und BuLi bei – 78°C	142
4.4.	Tetracyclo[5.4.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]undecan (9) (aus 40c und BuLi)	142
5.	Versuche zur Synthese von Tetracyclo[5.2.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]nonan (7)	143
5.1.	Metallierung von 38e und 38h bei tiefer Temperatur	143
5.1.1.	1 – (2 – Bromethyl) – tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (38g)	143
5.1.2.	1 – (2 – Chlorethyl) – tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (38i)	144
5.1.3.	Unabhängige Synthese von 38i	144
5.2.	Umsetzungen von 38e und 38h mit BuLi bei RT	145
5.2.1.	Umsetzung von 38e mit BuLi bei RT	145
5.2.2.	Tricyclo[4.3.0.0 ^{2,7}]nonan (61a)	148
5.2.3.	Umsetzung von 38h mit BuLi bei RT	149
5.2.4.	(Tricyclo[4.3.0.0 ^{2,7}]non – 1 – yl) – 2 – tetrahydrofuran (62)	149
5.2.5.	Abfangversuch mit Thiophenol	150
5.3.	Deuterierungsexperimente	150
5.3.1.	[1,1 – D ₂] – 2 – Brom – ethan – 1 – ol (63)	150
5.3.2.	[1,1 – D ₂] – 2 – (Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept – 1 – yl)ethan – 1 – ol (D ₂ – 38a)	151
5.3.3.	1 – Brom – 7 – ([2,2 – D ₂] – 2 – bromethyl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}] – heptan (D ₂ – 38e)	151

5.3.4.	([8,8 – D₂] – Tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non – 1 – yl) – 1 – diethyl – ether (64a) und ([9,9 – D₂] – Tricyclo – [4.3.0.0^{2,7}]non – 1 – yl) – 1 – diethylether (64b)	152
5.4.	Methylierungsexperimente	153
5.4.1.	1 – Brom – 7 – (2 – chlorprop – 1 – yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}] – heptan (48)	153
5.4.2.	(8 – Methyl – tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non – 1 – yl) – 1 – diethyl – ether (69a) und (9 – Methyl – tricyclo – [4.3.0.0^{2,7}]non – 1 – yl) – 1 – diethylether (69b)	154
	Literaturverzeichnis	155
	Lebenslauf	162

I. Einführung und Problemstellung

Seit der Einführung des Begriffs Propellane ¹⁾ Mitte der sechziger Jahre für tricyclische Verbindungen des Typs A, der systematischen Entwicklung ihrer Synthesen und Chemie ^{2a)} richtet sich das Interesse immer mehr auf die spezielle Problematik der Kleinringpropellane ($k+l+m < 9$) ^{2b)}, wobei Fragen nach ihrer Struktur, der Art ihrer Bindungen, ihrer Stabilität und Reaktivität sowie nach möglichen Synthesewegen für diese hochgespannten Ringsysteme im Vordergrund stehen ³⁾.



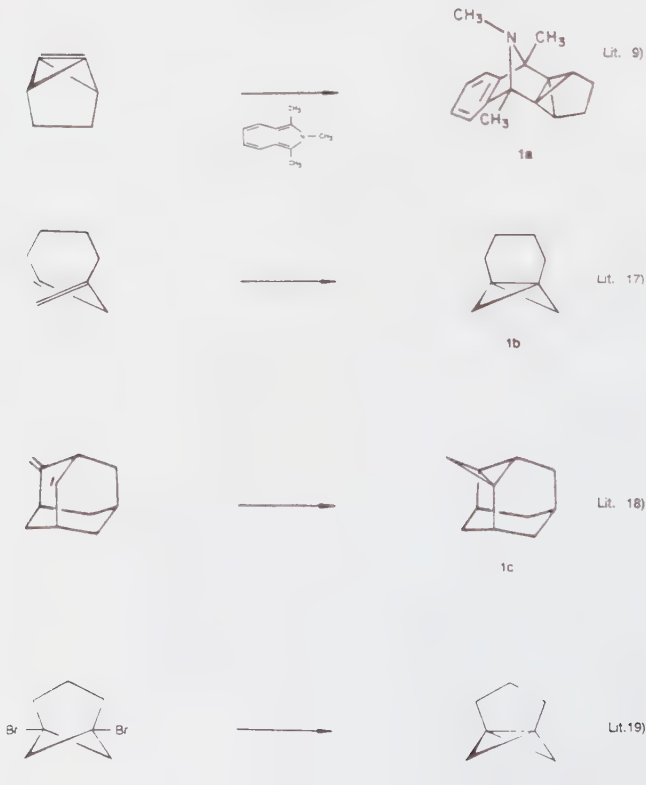
Typ A

Es ist offensichtlich, daß bei stetiger Verkleinerung der Ringglieder k , l und m die Kohlenstoffatome der zentralen Bindung ihre ideale Tetraedergeometrie verlieren werden, bis schließlich all ihre vier Bindungen in nur eine Raumhälfte gerichtet sind. Diese extreme Struktur, als invertierter Tetraeder ⁴⁾ bezeichnet und an mehreren Beispielen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt ⁴⁻⁹⁾, führt zu extremen Bindungsverhältnissen. Die zentrale Bindung des Aza[3.1.1]propellans **1a** (s. Schema 1) ist mit einem Betrag von 157 pm nur unwesentlich länger als eine normale sp^3-sp^3 -Bindung. Trotzdem zeigen Differenz-Elektronendichte-Messungen, daß sich keine Bindungselektronendichte zwischen diesen Kohlenstoffatomen befindet ⁹⁾, nach üblichen Vorstellungen also keine kovalente Bindung zwischen den Zentren existiert. Mit der Deutung dieses Phänomens befassen sich theoretische Arbeiten. Sie ergänzen die experimentellen Resultate und sind besonders wertvoll in Fällen, in denen die hohe Reaktivität einiger Propellane ihre Isolierung verhindert, so daß man

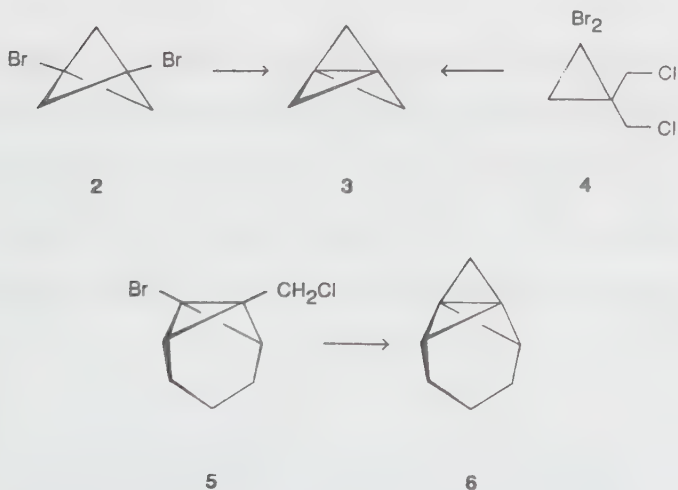
als einzige Informationsquelle über ihre Struktur und Spannungsenergie auf diese Beiträge angewiesen ist ¹⁰⁻¹⁶). Bemerkenswert ist dabei, daß die theoretische Bearbeitung der Kleinringpropellane bereits Anfang der siebziger Jahre begann, zu einem sehr frühen Zeitpunkt also, als fast keine experimentellen Daten vorlagen und lange bevor ihre Vorhersagen durch experimentelle Ergebnisse bestätigt wurden.

Die primäre Aufgabe, die Synthese der Kleinringpropellane, wurde mittlerweile fast vollständig gelöst. Nahezu alle Vertreter konnten in den letzten Jahren isoliert oder zumindest als reaktive Zwischenstufen wahrscheinlich gemacht werden. Bei der Bewältigung dieser Aufgabe wurden von den verschiedenen Arbeitsgruppen völlig unterschiedliche Wege eingeschlagen. Carbeninsertions- und Diels-Alder-Reaktionen sind zwei dieser Wege, die zu [3.1.1]- und [4.1.1]Propellanen führen ³).

Schema 1: Einige Bekannte [3.1.1]- und [4.1.1]Propellane ^{9,17-19})



Mit der Synthese des kleinsten der Propellane, des überraschend stabilen [1.1.1]Propellans **3** und seines Derivates **6**, lieferten unabhängig voneinander *Wiberg* ²⁰⁾ und *Szeimies* ²¹⁾ einen wichtigen Beitrag auf dem Gebiet der Kleinringpropellane. Die von den beiden Autoren verwendeten Wege zur Darstellung des [1.1.1] Propellans demonstrieren zwei weitere, völlig unterschiedliche Möglichkeiten zur Erzeugung von Propellanen. Während bei der von *Wiberg* verwendeten Reaktionssequenz das Grundgerüst des [1.1.1]Propellans im 1,3-Dibrombicyclopentant **2** bereits vorgegeben ist und im letzten Schritt die zentrale Bindung geschlossen wird, entstehen die [1.1.1]Propellane **3** und **6** aus dem Tetrahalogenacyclopropan **4** und dem Dihalogenbicyclobutan **5** durch Bildung der fehlenden Dreiringe.



Das von *Szeimies* gewählte Syntheseprinzip hat zwei entscheidende Vorteile. Einerseits ermöglicht die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien die gründliche Untersuchung der Chemie der [1.1.1]Propellane ²²⁾, was durch die komplizierte Darstellung des Dibrombicyclopentans **2** zumindest stark beeinträchtigt wurde ²³⁾.

Andererseits sollte durch Variation dieses Synthesepinzipes auch leicht der Zugang zu den nächst höheren Homologen möglich sein. Der Ausbau dieses Weges zu einer allgemein verwendbaren Propellansynthese und die Darstellung der [2.1.1]–, [3.1.1]– und [4.1.1]Propellane **7**, **8** und **9** war ein Ziel dieser Arbeit.



7



8



9

Besondere Aufmerksamkeit verdient hierbei das [2.1.1]Propellan **7**. Während eine Reihe von zwar reaktiven und instabilen, aber doch isolierbaren [1.1.1]–, [3.1.1]– und [4.1.1]Propellanen bekannt ist ^{3,21)} (s. Schema 1), konnte das Propellan **7** bisher nicht isoliert werden. Den einzigen Hinweis auf die Existenz des [2.1.1]Propellans **11** lieferte der von *Wiberg* in Analogie zur Darstellung von **3** durchgeführte Versuch der reduktiven Enthalogenerierung des 1,4–Diiodbicyclo[2.1.1]hexans **10** ²⁴⁾.



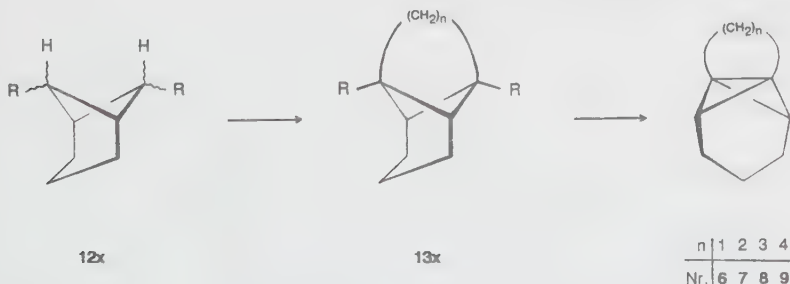
10



11

Die Charakterisierung des in einer Matrix ausgefrorenen Propellans **11** erfolgte durch sein für Kleinringpropellane typisches IR – Spektrum. Eine Isolierung und weitere Identifizierung des Propellans waren aber nicht möglich, da **11** bei höheren Temperaturen nicht mehr stabil ist. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß die intuitive Vorstellung, das kleinste der Propellane, das [1.1.1]Propellan **3**, müsse gleichzeitig auch das instabilste sein, falsch ist und einer Korrektur bedarf.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Propellansynthese ausgehend von disubstituierten Bicycloheptanen (Norpinanen) **12x**. Dabei sollten die Substituenten R eine weitere Funktionalisierung der Norpinane erlauben, die eine Überbrückung zu den tricyclischen Systemen **13x** ermöglicht. Abschließende Bildung der zentralen Bindung sollte dann die Propellane **6, 7, 8** oder **9** liefern.



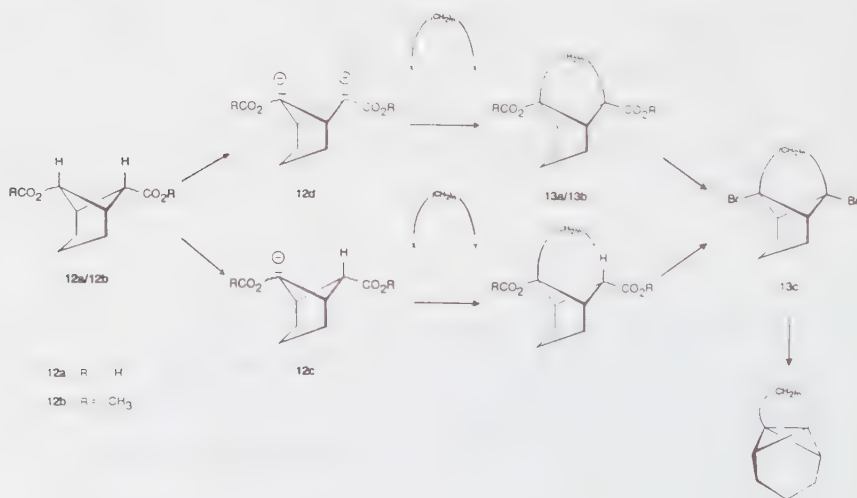
Das Problem dieser Syntheseidee besteht primär in der Darstellung 6,7 – disubstituierter Bicyclo[3.1.1]heptane, die nicht beliebig mit geeignetem Substitutionsmuster zugänglich sind. Vorrangige Aufgabe war daher die Entwicklung dieser Vorstufen und die Untersuchung ihrer Chemie mit Blick auf das Fernziel "Propellane".

II. Norpinane

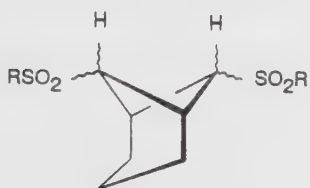
1. Syntheseidee und Ausgangsmaterialien

Die Arbeiten von *Gassman* ¹⁹⁾ und *Wiberg* ^{20,24)} zeigen deutlich, daß Dihalogentricyclen **13x** ideale Vorstufen für die Synthese von Kleinringpropellanen darstellen. Will man von 6,7-disubstituierten Norpinanen **12x** zu diesen Tricyclen gelangen, so spielt der Substituent R in **12x** eine entscheidende Rolle. Ideal wäre die Dicarbonsäure **12a** (bzw. der -Ester **12b**), der zwei wesentliche Vorteile besitzt. Einerseits könnte über die, durch Deprotonierung erhaltenen, mesomeriestabilisierten Mono- bzw. Dianionen **12c** und **12d**, entweder schrittweise oder direkt mit 1- ω -bifunktionellen Elektrophilen eine Überbrückung der Zentren C-6 und C-7 erreicht werden (s. Schema 2) ²⁵⁾. Andererseits ergäbe (Esterverseifung für **12b** und) Säureabbau ²⁶⁾ leicht das gewünschte Dibromid **13c**.

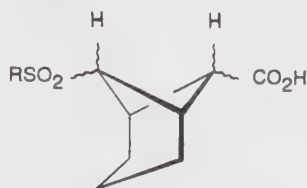
Schema 2:



Weitere denkbare Vorstufen wären das Bissulfon **12e** und die Sulfoncarbonsäure **12f**. Auch hier würde auf Deprotonierung Überbrückung und abschließende Bildung der zentralen Bindung folgen.



12e



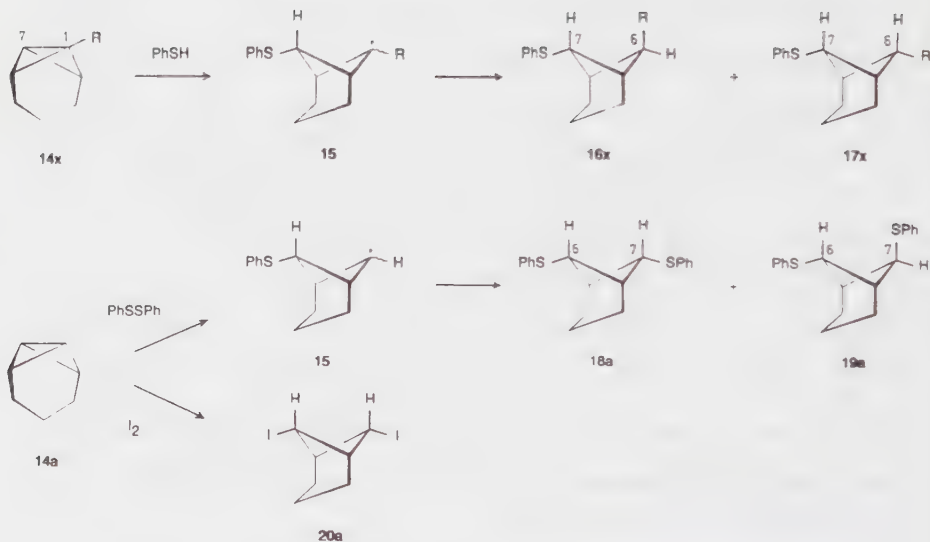
12f

Für **12f** könnte Säureabbau gefolgt von Metall-Halogen-Austausch ²⁷⁾ und intramolekulare Substitutionsreaktion zum Ziel führen, für **12e** Schwefeldioxid-Abspaltung bei thermischer Belastung ²⁸⁾.

Da keine der genannten Verbindungen **12a**, **b**, **e** und **f** bisher dargestellt worden war, bestand meine Aufgabe zuerst in ihrer Synthese.

Von den wenigen bekannten Wegen zu 6,7-disubstituierten Norpinanen ²⁹⁻³²⁾ bestehen fast alle aus der radikalischen Öffnung des Tricycloheptans **14a** bzw. seiner Derivate **14x**. Zwei Beispiele sind die Reaktionen mit Thiolen (etwa mit Thiophenol (PhSH)) und mit organischen Disulfiden (beispielsweise mit Diphenyldisulfid (PhSSPh)) ³¹⁾ (s. Schema 3).

Schema 3:



Die gründliche Untersuchung der Stereochemie dieser Reaktionen zeigt, daß die zentrale Bindung des Bicyclobutans **14a** (C-1-C-7) von dem primär angreifenden Thiylradikal PhS $\cdot$ regiospezifisch am sterisch ungehinderteren, unsubstituierten Kohlenstoff C-7 gespalten wird. Dieser Angriff erfolgt stereospezifisch und führt den Phenylthiyl-Rest in die *endo*-Position am C-7 ein. Die Absättigung der intermediär entstehenden Radikale **15** durch ein Wasserstoff- bzw. Thiyl-Radikal im zweiten Schritt der Reaktion kann nun entweder von "oben" (*exo*-Orientierung) oder von "unten" (*endo*-Orientierung) erfolgen, so daß es zu den Produktgemischen **16x/17x** und **18a/19a** kommt. Das Verhältnis der Isomeren wird von dem Substituierten R in **14x** bzw. dem verwendeten Disulfid bestimmt. Grundsätzlich

besteht aber ein Vorzug der Absättigung der Radikale von der Vierringseite aus (*exo*-Orientierung). So entsteht bei der Reaktion von **14a** mit PhSSPh ein Gemisch der beiden isomeren Bissulfide **18a** und **19a** im Verhältnis 38 : 62 ^{31,33}).

Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses kann leicht aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Adduktgemisches erfolgen. Die *exo*-6-H und *exo*-7-H werden durch die Kopplung mit den Brückenkopfprotonen 1-H und 5-H zu charakteristischen Triplets aufgespalten. Im Gegensatz dazu zeigen die *endo*-6-H und *endo*-7-H keine Wechselwirkung mit diesen Wasserstoffatomen. Dafür kommt es bei Nicht-Äquivalenz zu einer Fernkopplung der beiden *endo*-Protonen untereinander und damit zu einer Aufspaltung des *endo*-Signals zu einem Dublett verbunden mit einer Verschiebung zu höherem Feld um $\Delta\delta = 0.3 - 0.5$ relativ zur Resonanz des entsprechenden *exo*-Wasserstoffatoms, so daß auf diese Weise die Bestimmung der Konfiguration an beiden Kohlenstoffatomen C-6 und C-7 möglich ist ³⁴). Dieser Sachverhalt wird grundsätzlich für die Produktanalyse bei Norpinan-Derivaten verwendet. Das Spektrum des Diiodnorpinans **20a** soll als Beispiel hierfür dienen (s. Abb. 1). Seine Bildung aus **14a** und elementarem Iod (I₂) wird ebenfalls als eine Radikalreaktion beschrieben und führt ausschließlich zum *endo*-*syn*-Isomeren **20a** ³²). *Endo*-*anti*- **21a** und *exo*-*syn*-Isomere **22a** werden nicht beobachtet.

Als Ausgangspunkt meiner Untersuchungen wählte ich das Diiodnorpinan **20a** und das Bissulfid **18a/19a**. Beide Verbindungen sind leicht in größeren Mengen zugänglich und erschienen geeignet für weitere Funktionalisierungen. Gedacht war dabei an die Umsetzung von **20a** mit metallorganischen Basen und Derivatisierung der entstehenden Mono- bzw. Dianionen mit Kohlendioxid (CO₂) oder Chlorameisensäure-methylester (ClCO₂CH₃) zu den eingangs erwähnten Dicarbonsäure-Derivaten **12a** und **12b** sowie Oxidation des Bissulfides **18a/19a** zum Bissulfoxid **18b/19b** bzw. Bissulfon **18c/19c**.

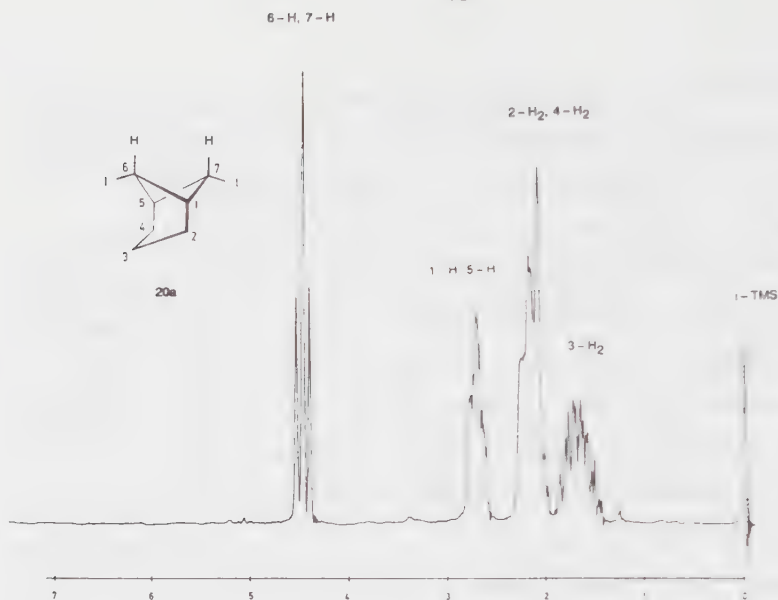


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von **20a** in CCl_4

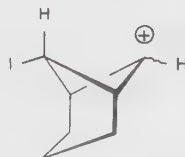
2.1. Diiodnorpinan **20a**: Synthese und Mechanismus

Die Synthese von **20a** aus **14a** und Iod ist als Kurzmittteilung ohne experimentelle Details beschrieben³²⁾. Nach meinen Untersuchungen ist seine Darstellung in vielen Lösungsmitteln möglich, beispielsweise in Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), Dimethylformamid (DMF), Pyridin, Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Benzonitril. Als beste Methode hat sich die Umsetzung in DMF unter Zusatz von Kaliumiodid (KI) erwiesen. Auf diese Weise läßt sich **20a** in 73proz. Ausbeute isolieren. Bei der Optimierung der Versuchsdurchführung in verschiedenen Lösungsmitteln war aufgefallen, daß das Rohprodukt häufig durch olefinisches Material verunreinigt war. Eine Isolierung dieser empfindlichen Alkene, die sich manchmal unter Verpuffen zersetzten, gelang nicht. Wahrscheinlich handelte es sich dabei aber um Norcaren-Derivate **23**, typische Isomerisierungsprodukte von Tricycloheptanen unter elektrophilen Bedingungen^{35,36)}. Dies deutet darauf hin, daß die Addition von Iod an die

zentrale Bindung des Bicyclobutans **14a** nicht rein radikalisch abläuft, da bei der radikalischen Öffnung dieser Bindung nie das Auftreten von Norcarenen beobachtet wurde ³¹). Sollten ionische Zwischenstufen wie **24** bei der Reaktion durchlaufen werden, so müßten Fremdnukleophile X^- mit dem Iodid-Anion konkurrieren und ebenfalls in das Molekül eingebaut werden.

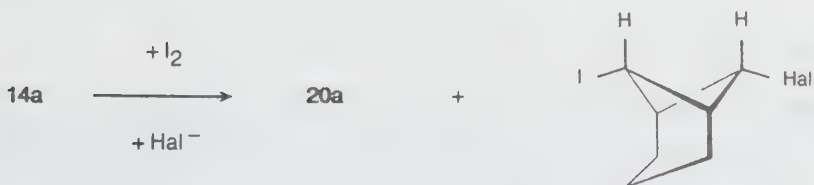


23



24

Dies wird durch das Experiment bestätigt. Versetzt man die Reaktionsmischung mit Tetra-*n*-butylammoniumchlorid oder -bromid (mit CCl_4 als Lösungsmittel) bzw. mit Lithiumchlorid oder -bromid (mit DMF als Lösungsmittel) als Fremdnukleophile, so kann man neben Diiodnorpinan **20a** auch 6-Chlor-7-iodnorpinan **20b** bzw. 6-Brom-7-iodnorpinan **20c** isolieren. In beiden Fällen entstehen ausschließlich die *endo-syn*-Verbindungen, ihre Konstitutionszuordnung beruht auf ihren 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren sowie auf den C-H-Analysen.



20	b	c
Hal	Cl	Br

Die Umsetzung von **20a** mit Lithiumbromid liefert kein **20c**, vielmehr wird ausschließlich **20a** rückisoliert (75%). Dieses Kontrollexperiment stellt sicher, daß das Bromatom im Zuge der Reaktion in **20c** eintritt und nicht nachtraglich durch Substitution an **20a**. Die Addition von Jod an **14a** muß daher zumindest teilweise über Carbokationen ablaufen. Die Beteiligung eines radikalischen Mechanismus bei der Reaktion läßt sich aber nicht ausschließen. Das Auftreten ionischer Zwischenstufen macht auch verständlich, warum die Synthese von **20a** bei Zusatz von Kaliumiodid das beste Resultat ergibt und die Isomerisierung zu Norcarenen **23** in diesem Fall nicht eintritt.

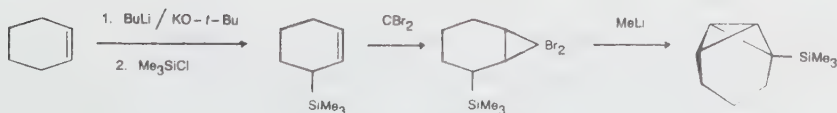
Tab. 1: Produktverhältnisse und Ausbeuten der Reaktion von **14a** (1 Äq) mit Iod (1 Äq) unter Zusatz von X^- in CCl_4 und DMF

LM \ X^-		KI (5 Äq)	$(n-Bu)_4NCl$ (2 Äq)	LiCl (10 Äq)	$(n-Bu)_4NBr$ (2 Äq)	LiBr (10 Äq)
CCl_4	20a 45%		20a:20b 1.0:1.5		20a:20c 1.0:1.0	
DMF	20a 37%	20a 73%		20a:20b 1.0:3.0 45%		20a:20c 1.0:2.0 22%

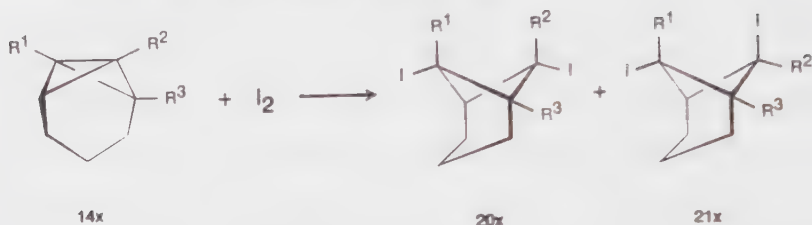
2.2. Iodaddition an Tricycloheptyl – Derivate **14x**

Die Addition von Iod ist nicht auf den Grundkörper **14a** beschränkt, sondern läßt sich auf mehrere seiner Derivate **14x** übertragen (s. Tabelle 2). Auch hier kommt es – ähnlich der Reaktion der Bicyclobutane **14x** mit $PhSH$ ³¹⁾ – zur Bildung der isomeren trisubstituierten Norpinane **20x** und **21x**. Das Isomerenverhältnis ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Im Gegensatz zur Umsetzung in CCl_4 entsteht in

DMF als Lösungsmittel ausschließlich eins der beiden Isomeren **20d** und **21d**. Eine Zuordnung, welche der beiden Verbindungen gebildet wird, ist hier, wie auch in allen anderen Fällen, nicht möglich. In Tabelle 2 sind Ausbeuten und Produktverhältnisse zusammengefaßt. Das Auftreten empfindlicher, leicht zur Polymerisation neigender und daher nicht isolierbarer Olefine, wahrscheinlich wiederum Norcaren-Derivate **23**, deutet auch hier auf die Beteiligung eines ionischen Mechanismus hin. Für die Reaktion der Tricycloheptane **14f–h** mit Iod sind diese Alkene einziges Reaktionsprodukt. Offensichtlich lagern die intermediär gebildeten Carbeniumionen **24** sehr schnell um, so daß es hier nicht zur Bildung der Norpinan-Derivate kommt. Das in Tabelle 2 mitaufgeführte 2-Trimethylsilyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan **14i** wurde ausgehend von Cyclohexen synthetisiert. Seine unten wiedergegebene Darstellung entspricht im Prinzip der des Grundkörpers **14a**. Da eine nachträgliche Funktionalisierung der 2- bzw. 6-Position des Tricycloheptans **14a** nicht möglich ist, muß der spätere C-2- bzw. C-6-Substituent bereits am Anfang der Synthese berücksichtigt werden. Der erste Schritt der Reaktionssequenz besteht daher in der Einführung der Trimethylsilyl-Gruppe. Allylische Metallierung des Cyclohexens mit einer Mischung aus *n*-Butyllithium (BuLi) und Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) und Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan (Me₃SiCl) führt zum 3-Trimethylsilyl-cyclohexen, das einer Dibromcarben-Addition unterworfen wird. Das so gewonnene Addukt wird mit Methylolithium (MeLi) zum Tricycloheptan **14i** umgesetzt.



Tab. 2: Iodaddition an Tricycloheptyl-Derivate **14x**



R ¹	R ²	R ³	14x	LM	X ⁻	Produkt	Ausbeute [in %]
H	H	H	a	DMF	KI	20a	73 a)
H	Cl	H	b	CCl ₄		20d und 21d (1 : 3 c))	94 a)
H	Cl	H	b	DMF	KI	20d oder 21d	55 b) 14 a)
H	Br	H	c	CCl ₄		20e und 21e (1 : 1 c))	49 a)
H	I	H	d	CCl ₄		20f	56 a)
H	CO ₂ CH ₃	H	e	CCl ₄		20g und 21g (1 : 3 c))	78 b)
H	CH ₃	H	f	CCl ₄		d)	
H	SiMe ₃	H	g	CCl ₄		d)	
CH ₃	CH ₃	H	h	CCl ₄		d)	
H	H	SiMe ₃	i	DMF	KI	20h	49 a)

a) Ausbeute nach Umkristallisieren b) Rohausbeute c) Zuordnung der Isomeren
offen d) Reaktionsprodukte sind nichtidentifizierte Olefine bzw. Polymere

2.3. Diiodnorpinan **20a**: Funktionalisierungsversuche

Derivatisierungsversuche am Diiodnorpinan zur Propellansynthese scheiterten leider bereits am ersten Schritt des in Kapitel II.1. beschriebenen Weges. Die Umsetzung von **20a** mit verschiedenen metallorganischen Basen lieferte immer dasselbe Ergebnis: Fand eine Reaktion statt, so wurde grundsätzlich das Tricycloheptan **14a** gebildet, in keinem Fall konnte eine Funktionalisierung der Zentren C-6 oder C-7 erreicht werden. Ebenso wurde nie eine durch Iod-Wasserstoff-Eliminierung bedingte Bildung von **14d** oder von Bicyclohept-1(6)-en bzw. seinen Folgeprodukten beobachtet. Bereits *Mazur* ³²⁾ war bei dem Versuch, die Halogenatome im Diiodnorpinan **20a** durch Kohlenstoffnukleophile zu substituieren, dessen große Resistenz aufgefallen. **20a** reagierte entweder gar nicht, oder aber es wurde **14a** gebildet. So ergab die Reaktion von **20a** mit Natriumcyanid (NaCN) **14a** in 100proz. Ausbeute ³²⁾. Diese überraschende Ringschlußreaktion läßt sich auch auf die von mir synthetisierten Norpinane **20b**, **20c** und **20g/21g** anwenden, versagt aber bei den Isomeren **20d/21d** und **20e/21e**. In Tabelle 3 sind die verwendeten Reagenzien, sowie Edukte und Produkte zusammengefaßt.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich ihrer ¹H-NMR-Spektren mit denen authentischer Proben ^{37,38)}, in einigen Fällen zusätzlich durch das ¹³C-NMR- ³⁹⁾ und Massenspektrum. Die großen Ausbeuteschwankungen des Tricycloheptans **14a** sind sicherlich durch seine leichte Flüchtigkeit bedingt.

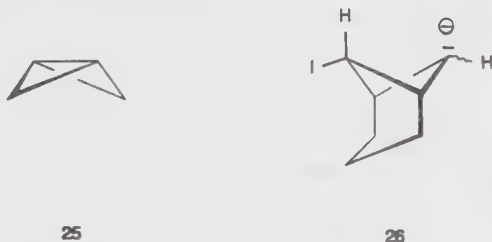
Tab. 3: Reaktionen der Dihalonorpinane **20a, b, c**

Reagenzien	Edukt	Produkt a)	Nebenprodukt a)
<i>n</i> -BuLi	20a	14a (80)	<i>n</i> -BuI (54)
<i>t</i> -BuLi	20a	14a (98)	
(<i>n</i> -Bu) ₂ CuLi	20a	14a (100)	
Me ₂ Cu(CN)Li ₂	20a	14a (52)	
LDA	20a	14a (88)	
LiAlH ₄	20a	14a (39)	
KO- <i>t</i> -Bu	20a	14a (55)	20a (15)
Mg	20a	14a (81)	
NaH	20a	14a (0)	20a (90)
NaCN	20a	14a (100) ³²⁾	
NaCN	20b	14a (15)	20b (25)
NaCN	20c	14a (19)	20c (23)
NaCN	20e/21e	14e (96)	

a) Alle Ausbeuten, mit Ausnahme der von **14e**, wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt, in % in Klammern.

2.4. Diskussion

Leicht verständlich ist die Bildung von **14a** aus **20a** und Magnesium (Mg), eine typische Cyclopropan-Synthese aus 1,3-Dihalogeniden **26**), bzw. BuLi und *t*-Butyllithium (*t*-Buli). Metall-Halogen-Austausch im ersten Schritt der Reaktion erzeugt neben im Reaktionsansatz nachweisbarem *n*-Butyliodid (*n*-Bul) das Monoanion **26**, das nicht mit Elektrophilen abgefangen werden kann, sondern sofort durch eine intramolekulare Substitution zum Tricycloheptan **14a** und Lithiumiodid weiterreagiert. Auch bei Verwendung zweier Äquivalente BuLi ist diese Ringschlußreaktion schneller als die Dianionbildung.



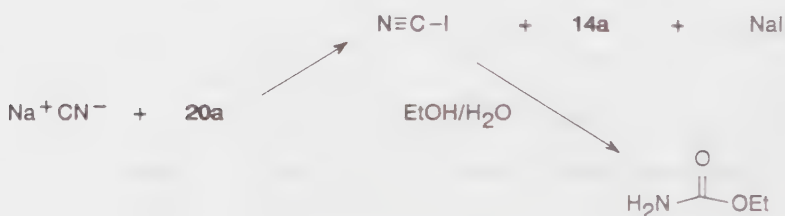
Grundsätzlich scheint auf die Erzeugung einer negativen Ladung am C-6 oder C-7 des Norpinangerüsts Ringschluß zu **14a** zu folgen, eine Beobachtung, wie sie ähnlich auch *Hoz* ⁴⁰⁾ und *Blanchard, Cairncross* ⁴¹⁾ an Cyclobutan-Derivaten machten. Offen bleibt die Frage, ob bei diesen 1,3-Eliminierungen tatsächlich ein freies Carbanion auftritt, wie es in einigen Fällen nachgewiesen werden konnte (E1cB-Mechanismus) ^{40,42)}, oder ob die Reaktion konzertiert abläuft (E2-Mechanismus).

Elektron-Transfer ist für die Reduktion von **20a** zu **14a** mit Cupraten ⁴³⁾, Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) ⁴⁴⁾, Lithiumdiisopropylamid (LDA) ⁴⁵⁾ und KO-*t*-Bu ⁴⁵⁾ denkbar. Die Entstehung von **14a** durch Iodwasserstoff-Eliminierung aus **20a** zu **14c** und anschließende Reduktion des Halogenids mit überschüssigem Reduktionsmittel zu **14a** kann für die Umsetzungen mit LiAlH₄ und KO-*t*-Bu ausgeschlossen

werden. Bei der Umsetzung von Iodtricycloheptan **14c** mit LiAlH_4 unter, der analogen Reaktion von **20a** vergleichbaren Reaktionsbedingungen, wird ausschließlich **14c** rückisoliert und kein **14a**. Die analoge Behandlung von **14c** mit $\text{KO}-t\text{-Bu}$ ergibt weder **14c** noch **14a**, sondern nur polymeres Material, so daß **14c** unter den verwendeten Bedingungen offensichtlich nicht stabil ist.

Für die Reaktion von **20a** mit NaCN hat Mazur³²⁾ einen nukleophilen Angriff des Cyanidions auf eins der Iodatome unter Bildung von Iodcyan vorgeschlagen. Des- sen Ethanolyse bei der Durchführung der Reaktion in Ethanol/Wasser ergibt Ethylcarbamat, Verlust des zweiten Iodatoms als Iodidanion nach intramolekularer Substitution das Tricycloheptan **14a**.

Schema 4:



Auf den ersten Blick überraschend bei dieser Reaktion ist der Aufbau des gespannten Bicyclobutangerüsts. Ein Teil der Spannungsenergie des Bicyclobutans **25** von ca. 65 kcal/mol (63.9–66.6 kcal/mol^{46–49)}) ist aber bereits mit 26 kcal/mol⁴⁹⁾ im Cyclobutan-Ring des Bicycloheptans enthalten, so daß ein Differenzbetrag von 39 kcal/mol verbleibt. Weiterhin müssen für die Bildung des Tricycloheptans **14a** zwei C–I-Bindungen des Diiodnorpinans **20a** mit je 53 kcal/mol⁵⁰⁾ gelöst werden, womit sich ein Wert von 145 kcal/mol für den Ringschluß zu **14a** ergibt. (Als Vergleichswert für die C–I-Bindung in **20a** wird die Bindungsenergie der C–I-Bindung des Isopropyljodids verwendet⁵⁰⁾.) Geht man von Mazur's Vor-

stellung der Iodcyan-Bildung aus, so werden, neben den 83 kcal/mol ²⁶⁾ der neuen C-C-Bindung, weitere 73 kcal/mol ⁵⁰⁾ für die neugebildete C-I-Bindung frei, insgesamt also 156 kcal/mol. Unter der Annahme, daß die Solvatationsenergien des Cyanid- und Iodid-Anions in DMSO annähernd gleich sind, wobei die des Cyanids eher größer sein sollte als die des Iodids, resultiert mit -11 kcal/mol eine negative Reaktionsenthalpie. Da bei der Reaktion aus zwei Molekülen drei neue entstehen, ist sie zusätzlich noch entropiebegünstigt, so daß sich insgesamt ein negativer Wert der Gibb'schen Freien Enthalpie ergibt und die 1,3-Eliminierung zu **14a** vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus glatt ablaufen sollte.

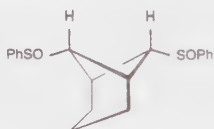
Undurchsichtig sind hierbei die Folgereaktionen des Iodcyans, das als Elektrophil das Tricycloheptan **14a** angreifen sollte. Die von Mazur gefundene quantitative Ausbeute an **14a** (s. Tabelle 3) zeigt, daß es, bevor es zur Addition an **14a** kommt, irgendwie abreagieren muß. Ebenso wie Iodcyan mit Ethanol zu Ethylcarbamat umgesetzt wird ³²⁾, ist seine Reaktion mit Wasserresten im Lösungsmittel zu Iodwasserstoff und Carbaminsäure denkbar, deren Zerfallsprodukt Ammoniak den Iodwasserstoff - ebenfalls ein Elektrophil - als Ammoniumiodid bindet.

3. Schwefelsubstituierte Norpinane

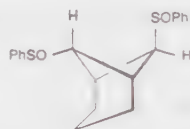
3.1. Ausgangsmaterialien

Das Bissulfid **18a/19a** läßt sich leicht, wie in Kapitel II.1. beschrieben, durch Bestrahlung des Tricycloheptans **14a** mit Diphenyldisulfid gewinnen ³¹⁾. Dieses Bissulfid kann mit vier Äquivalenten *m*-Chlor-perbenzoesäure (MCPBA) direkt zum Bissulfon **18c/19c** oxidiert werden. Unter Verwendung nur zweier Äquivalente MCPBA entsteht das Bissulfoxid **18b/19b**. Alle spektroskopischen Daten deuten darauf hin, daß es nicht zur Oxidation nur eines der beiden Schwefelatome kommt, beispielsweise zum Sulfid-Sulfon **18d**. Neben den NMR-Spektren können hier auch die IR-Spektren zur Analyse herangezogen werden. Wie alle anderen von

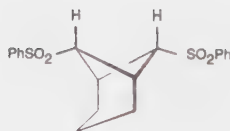
mir synthetisierten Sulfoxide (siehe unten), weist auch das Bissulfoxid **18b/19b** die für Sulfoxide charakteristischen, intensiven Banden um 1050 Wellenzahlen auf⁵¹⁾, im Gegensatz zu den typischen, ebenfalls intensiven Banden der Sulfone um 1150 und 1300 Wellenzahlen⁵¹⁾ (vgl. Tabelle 4). Dieses Ergebnis, weiter gestützt durch die Folgechemie des Bissulfoxids **18b/19b** (siehe unten), entspricht der bekannten Tatsache, daß Sulfide normalerweise deutlich schneller (für den Fall von Diarylsulfiden einige hundertmal schneller) von Persäuren oxidiert werden als Sulfoxide^{52,53)}. (Zur Chiralität der Sulfoxide siehe Kapitel 3.4)



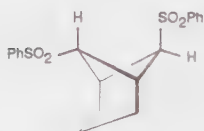
18b



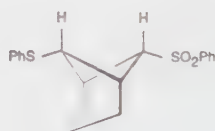
19b



18c



19c



18d

Die Produktanalyse erfolgt wieder aus der Integration der charakteristischen Triplets der 6-H bzw. 7-H in den ¹H-NMR-Spektren. Beide Produktgemische **18b/19b** und **18c/19c** werden in einem, dem Ausgangsmaterial entsprechenden *endo,syn*- : *endo,anti*-Isomerenverhältnis (38 : 62³¹⁾) von jeweils 40 : 60 gebildet. Dieses Resultat ist auch zu erwarten, da eine Isomerisierung im basischen Milieu durch Deprotonierung an C-6 bzw. C-7 ablaufen sollte, nicht aber unter den sauren Reaktionsbedingungen der Oxidation.

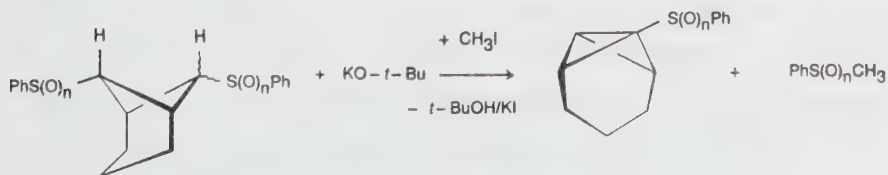
Eine Auftrennung der Gemische in die einzelnen Isomeren war nicht vollständig möglich. In beiden Fällen ließ sich durch Kristallisation jeweils nur das reine

endo-syn-Isomere **18b** bzw. **18c** gewinnen, nicht aber die reinen *endo-anti*-Isomeren **19b** bzw. **19c**.

3.2. Funktionalisierungsversuche

α -Derivatisierung von Sulfoxiden und Sulfonen läßt sich leicht mit KO-*t*-Bu einleiten⁵⁴⁾ und wurde daher auch hier an dem Bissulfoxid **18b/19b** und dem Bissulfon **18c/19c** versucht. Das Ergebnis entspricht wieder dem am Diiodnorpinan **20a** beobachteten Resultat: Eine Funktionalisierung der Zentren C-6 bzw. C-7 ist nicht möglich, wieder folgt Ringschluß auf die Erzeugung einer negativen Ladung. Gleichgültig, ob die reinen *endo-syn*-Verbindungen **18b** bzw. **18c** oder die Isomerengemische eingesetzt werden, immer kommt es nach Deprotonierung zur Eliminierung unter Bildung von Phenyl-tricycloheptyl-sulfoxid **27b** (100 %) und -sulfon **27c** (100 %), wie es in Schema 5 für die beiden Isomerengemische **18b/19b** und **18c/19c** dargestellt ist. Die quantitative Ausbeute des Sulfoxids **27b** bestätigt die oben getroffene Zuordnung des Oxidationsproduktes von **18a/19a** mit zwei Äquivalenten MCPBA als Bissulfoxid **18b/19b**. Nur dieses Bissulfoxid kann das Sulfoxid **27b** liefern, und dementsprechend wird hier auch kein Sulfon **27c** gefunden, daß als Reaktionsprodukt des Sulfid-Sulfons **18d** in Frage käme.

Schema 5:



$n = 1$ **18b/19b**

27b

28b

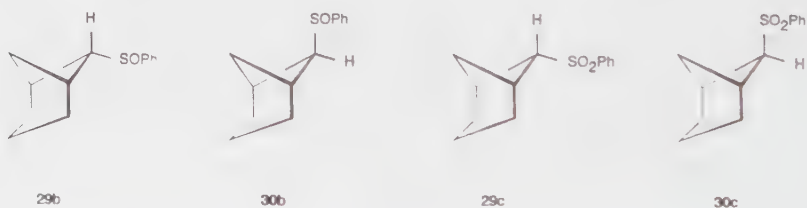
$n = 2$ **18c/19c**

27c

28c

Zusatz von Methyljodid (CH_3I) vor Aufarbeitung der Reaktionsansätze ermöglicht – neben **27b** und **27c** – auch die Isolierung von Methyl-phenyl-sulfoxid **28b** und -sulfon **28c** als Abfangsprodukte der Austrittsgruppen. Unabhängige Synthese, sowohl von **27b** und **27c** (siehe unten), als auch von Methyl-phenyl-sulfoxid **28b** und -sulfon **28c** durch Oxidation von Thioanisol **28a** mit ein bzw. zwei Äquivalenten MCPBA bestätigt eindeutig die Struktur der Reaktionsprodukte.

Die Isomerisierung des Sulfoxids **29b** und des Sulfons **29c**, die nicht über eine austrittsfähige Gruppe am C-7 verfügen (zur Synthese siehe Kap. 3.3.), kann als ein Hinweis dafür angesehen werden, daß die Bildung von **27b** und **27c** tatsächlich durch eine α -Deprotonierung eingeleitet wird. Während **29b** unter dem Einfluß von $\text{KO}-t\text{-Bu}$ zu einem 55 : 45 Gemisch der Sulfoxide **29b** und **30b** isomerisiert, entsteht bei der entsprechenden Reaktion des Sulfons **29c** überraschenderweise das Isomere **30c** zu > 95 %.

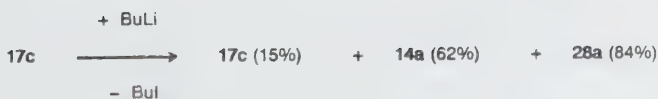
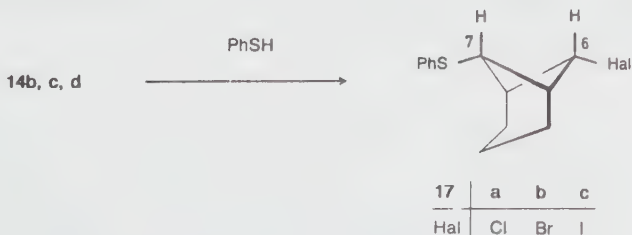


Diese interessante Eliminierungsreaktion zu den Tricyclen **27b** und **27c** macht die Verbindungen **18b/19b** und **18c/19c** leider zugleich unbrauchbar als Vorstufen für Propellansynthesen. Eine Umgehung dieses Problems könnte durch die Erniedrigung der Austrittsqualität der Abgangsgruppe erreicht werden. Die beiden Halogen-norpinane **17b** und **17c** erfüllen die zwei Voraussetzungen: Erniedrigung der Abgangsqualität auf der einen Seite, andererseits bleibt eine Funktionalisierung weiterhin möglich, zuerst am C-6 durch Metall-Halogen-Austausch, dann am C-7 nach Oxidation des Schwefels.

Die Synthese von **17b** und **17c** erfolgt durch Reaktion der 1-Halogentricyclen **14c** und **14d** mit Thiophenol und führt, ebenso wie die analoge, von *Szeimies* beschriebene Umsetzung des 1-Chlortricycloheptans **14b** ³¹⁾ und im Gegensatz zu anderen 1-substituierten Tricycloheptanen, ausschließlich (>95%) zu den *endo-syn*-Isomeren.

Die Umsetzung von **17c** mit BuLi – unter Zusatz von Methyljodid vor Aufarbeitung des Reaktionsansatzes – zeigt, daß auch die Verschlechterung der Austrittsqualität nicht zum Erfolg verhilft. Wieder kommt es zur 1,3-Eliminierung, neben Tricycloheptan **14a** (62%) und unverbrauchtem Ausgangsmaterial **17c** (15%) kann Thioanisol **28a** (84%) als weiteres Reaktionsprodukt durch das Massenspektrum und Vergleich seines ¹H-NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe nachgewiesen werden.

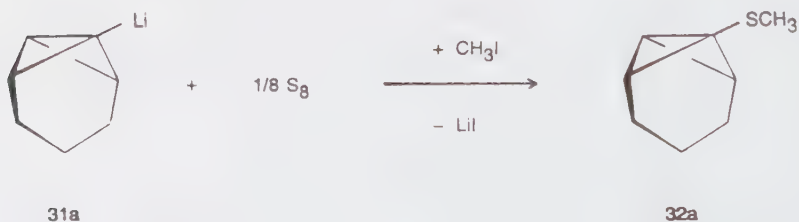
Unter Berücksichtigung der Reisolierung von **17c** und der 84proz. Ausbeute an Thioanisol **28a** kann auch hier, wie in den Fällen der Ringschlußreaktionen von **18b/19b**, **18c/19c** und **20a**, von einer quantitativen Umsetzung gesprochen werden. Die im Vergleich zu Thioanisol **28a** etwas geringere Ausbeute des Tricyclus **14a** erklärt sich durch seine leichte Flüchtigkeit, die geringe Verluste bei der Aufarbeitung unvermeidlich macht.

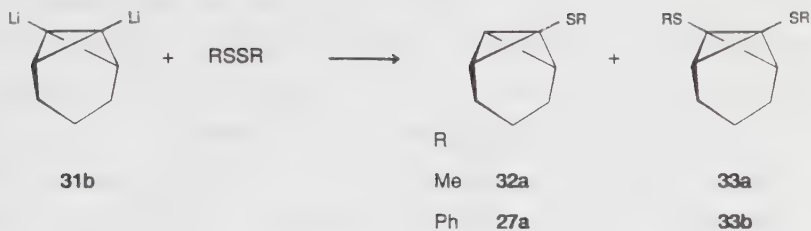


Alle an schwefelsubstituierten Norpinanen ebenso wie am Diiodnorpinan **20a** erzielten Ergebnisse zeigen deutlich, daß 6,7-disubstituierte Norpinane auf Grund der eine weitere Funktionalisierung verhindernden 1,3-Eliminierung ungeeignete Ausgangsmaterialien einer Propellansynthese sind. Daher wurden keine weiteren Experimente in diese Richtung unternommen, beispielsweise von der eingangs erwähnten Sulfon-Carbonsäure **12f** ausgehend, da auch hier wieder die Folgereaktion zu **14a** bzw. seinen 1-substituierten Derivaten zu erwarten ist.

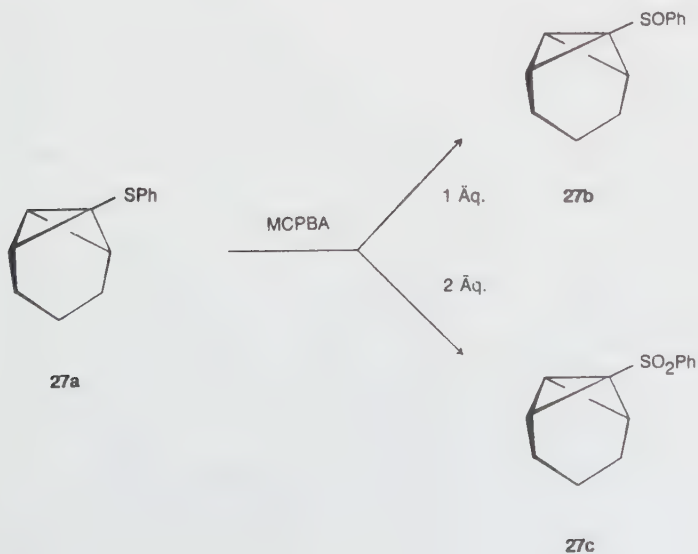
3.3. Sulfid-, Sulfoxid- und Sulfon-Synthesen

Analog zu der von *Szeimies*⁵⁵⁾ entwickelten Synthese von Tricycloheptylsulfiden durch Umsetzung von Tricycloheptyllithium **31a** mit den entsprechenden Disulfiden (Methode A) konnten die Bissulfide **33a** und **33b** über das Tricycloheptyl-1,7-dilithium⁵⁶⁾ **31b** dargestellt werden (Methode B). Nebenprodukte dieser Reaktion sind die Monoaddukte **32a** und **27a**, deren Bildungsrate stark von den Reaktionsbedingungen abhängt. So läßt sich die Ausbeute an Bisaddukt **33a** von 27% auf 45% steigern, wird das Disulfid bei -78°C und nicht bei 0°C zugegeben, während parallel dazu der Anteil an Monoaddukt **32a** von 40% auf 6% abnimmt. Die Reaktion des Anions **31a** mit einem Äquivalent elementarem Schwefel und Aufarbeitung mit Methyljodid stellt eine Variante für die Erzeugung des Methyl-tricycloheptyl-sulfids **32a** dar (Methode C).



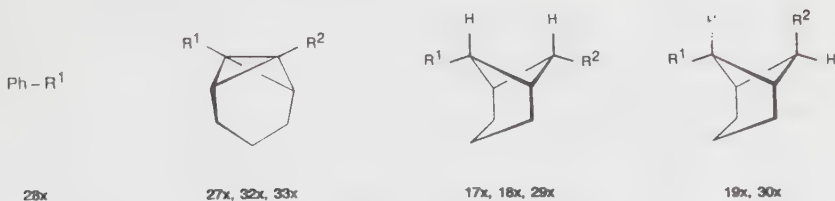


Alle von mir synthetisierten Sulfoxide und Sulfone wurden durch Oxidation der entsprechenden Sulfide mit einem bzw. zwei Äquivalenten MCPBA dargestellt. Auch hier können wieder, wie im Falle des Bissulfoxids **18b/19b**, die Sulfoxide selektiv gewonnen werden und es entsteht in keinem Fall ein Gemisch von Sulfon und nicht umgesetztem Sulfid. Die Strukturzuordnung beruht auf den ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR- und Massenspektren und teilweise auf den Elementaranalysen. Überraschend ist hierbei, daß sich diese, im sauren Medium durchgeführte Oxidation auch auf normalerweise extrem säureempfindliche Tricycloheptan-Derivate anwenden läßt.



Die für Tricycloheptan **14a** selbst gefundene, säurekatalysierte Isomerisierung zu Norcaran- und Cyclohepten-Derivaten ³⁶⁾ tritt bei den Tricycloheptylsulfoxiden und -sulfonen nicht ein. Diese Unempfindlichkeit gegenüber elektrophilen Reagenzien wurde auch bei den von *Semmler* ⁵⁷⁾ bearbeiteten, ebenfalls akzeptorsubstituierten 1-Acyl- und 1,7-Diacyltricycloheptanen beobachtet. Im Gegensatz dazu sind donorsubstituierte Tricycloheptane, wie 1-Dimethylaminotricycloheptan ^{58,59)}, gegenüber elektrophilen Reagenzien äußerst instabil. Zur Erklärung dieses Sachverhalts kann der Einfluß des Substituenten auf das höchstbesetzte Molekülarbital (HOMO) des Bicyclobutans herangezogen werden. Akzeptor-Substituenten bewirken eine Absenkung des HOMO's des Bicyclobutans ⁶⁰⁾ und damit eine Erhöhung des Energieabstandes zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Elektrophils. Dies entspricht einer Abnahme des Energiegewinns der Wechselwirkung Bicyclobutan-Elektrophil bzw. der HOMO-LUMO-Wechselwirkung der Partner und sollte damit zu einer Stabilisierung relativ zum unsubstituierten Grundkörper führen. Für donorsubstituierte Bicyclobutane gilt genau das Gegenteil und es ergibt sich somit eine Destabilisierung.

Tab. 4: Synthetisierte Sulfide, Sulfoxide und Sulfone mit einigen ihrer charakteristischen IR - Banden



Nr.	R ¹	R ²	IR - Banden [cm ⁻¹]	Methode a) und Ausbeuten [%]
32a	H	SMe		A 52 ⁵⁵⁾ , C 25
27a	H	SPh		A 59 ⁵⁵⁾
33a	SMe	SMe		B 45
33b	SPh	SPh		B b)
29a	H	SPh		93 ³¹⁾
18a/19a	SPh	SPh		55 ³¹⁾
17b	Br	SPh		41
17c	I	SPh		78
29b	H	SOPh	1033, 1083	73
29b/30b	H	SOPh	1039, 1084	93
27b	H	SOPh	1040, 1085	70 ^{c)} , 93 ^{d)} , 100 ^{e)}
28b	SOPh		1049, 1090	23
18b	SOPh	SOPh	1034, 1086	12
18b/19b	SOPh	SOPh	1036, 1086	31
28c	SO ₂ Ph		1149, 1286, 1298	78
32c	H	SO ₂ Me	1133, 1290, 1299	40

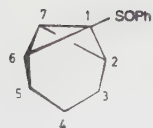
Tab. 4: Fortsetzung

Nr.	R ¹	R ²	IR – Banden [cm ⁻¹]	Ausbeuten [%]
27c	H	SO ₂ Ph	1150, 1303	51 ^{c)} , 100 ^{f)}
18c	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph	1148, 1302	18
18c/19c	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph	1146, 1298	65
29c	H	SO ₂ Ph	1143, 1278, 1300	47
30c	H	SO ₂ Ph	1149, 1289, 1317	93
34a	D	SO ₂ Ph		62
34b	Cl	SO ₂ Ph	1159, 1316	52

a) Erläuterung siehe Text b) nicht zu trennen von Nebenprodukten, Charakterisierung beruht allein auf dem ¹H – NMR – Spektrum c) aus **27a** d) aus **18b** e) aus **18b/19b**, ¹H – NMR – spektroskopische Ausbeutebestimmung f) aus **18c** und **18c/19c**, ¹H – NMR – spektroskopische Ausbeutebestimmung

3.4. NMR – Spektren der Sulfoxide

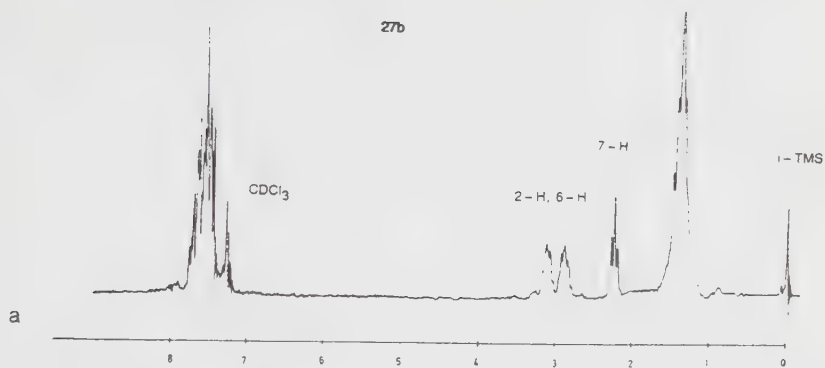
Ebenso wie Phosphine ⁶¹⁾ sind viele Sulfoxide auf Grund ihrer Aktivierungsenthalpie der Inversion von 35 – 42 kcal/mol bei Raumtemperatur konfigurationsstabil ⁶²⁾. Unterschiedlich substituierte Sulfoxide, wie das Phenyl – tricycloheptyl – sulfoxid **27b**, verfügen damit über ein Chiralitätszentrum und liegen als Enantiomere vor. Infolgedessen sind die Protonen H – 2/H – 6 und H – 3/H – 5 in **27b** diastereotop und sollten im ¹H – NMR – Spektrum prinzipiell unterschiedliche Verschiebungen aufweisen. Die in Abbildung 2 wiedergegebenen Spektren zeigen, daß die Beobachtung dieses Effektes stark vom Lösungsmittel abhängt. Während das Spektrum in CCl₄ als Lösungsmittel dem eines "normalen" Tricycloheptans entspricht mit den Protonen H – 2 und H – 6 als Multipllett bei 2.98 ppm, erfolgt in Deuteriochloroform (CDCl₃) eine Aufspaltung dieses Signals in zwei deutlich getrennte Multipletts bei 2.87 und 3.10 ppm.



arom. H

3-H₂, 4-H₂, 5-H₂

27b



arom. H

3-H₂, 4-H₂, 5-H₂

2-H, 6-H

7-H

TMS

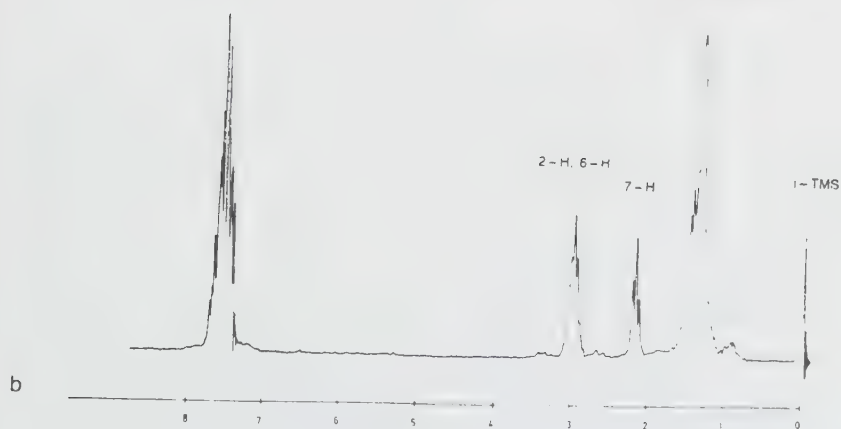
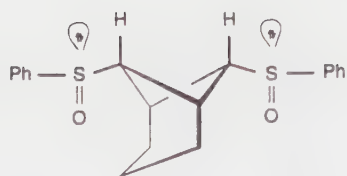
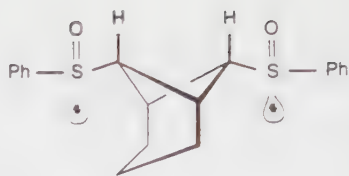


Abb. 2: ¹H-NMR-Spektrum von **27b** in CDCl₃ (a) und CCl₄ (b)

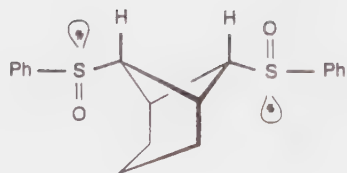


I

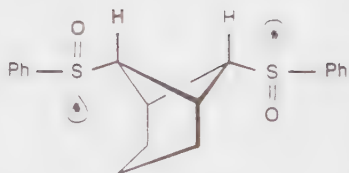


II

18b



III



IV

Mit zwei Chiralitätszentren und einer Spiegelebene in der meso-Form I bzw. II entspricht das *endo-syn*-Bissulfoxid **18b** dem stereochemischen Problem der Weinsäure. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abb. 3) sind die Signale der nicht diastereotopen Kohlenstoffatome C-1/C-5 und C-2/C-4 der meso-Form mit jeweils ungefähr doppelter Intensität deutlich zu unterscheiden von den entsprechenden diastereotopen Kohlenstoffatomen des, zur meso-Form diastereomeren Enantiomerenpaares III und IV. Das *endo-anti*-Isomere **19b** besitzt keine Spiegelebene und somit existieren zwei Enantiomerenpaare mit jeweils wieder diastereotopen Kohlenstoffatomen C-1/C-5 und C-2/C-4. Das ebenfalls in Abbildung 3 wiedergegebene ^{13}C -NMR-Spektrum eines Gemisches aus **19b** und wenig **18b** zeigt, daß überwiegend eins der beiden Enantiomerenpaare gebildet wird.

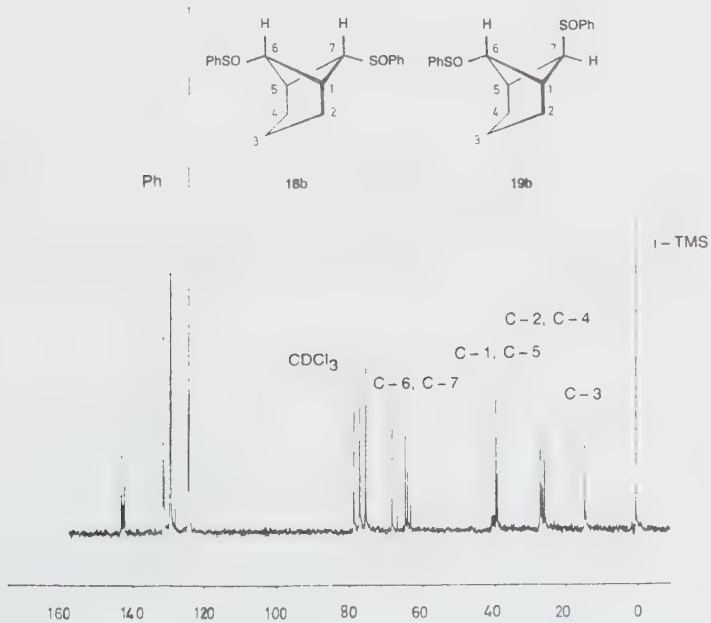
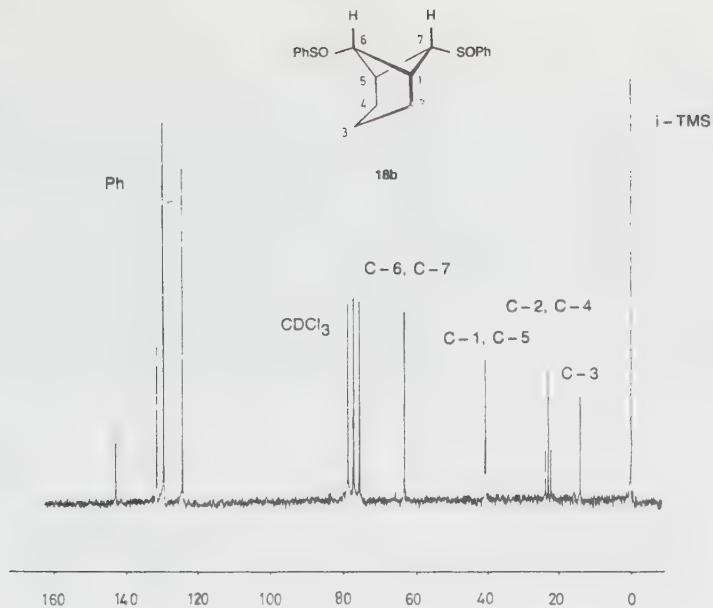
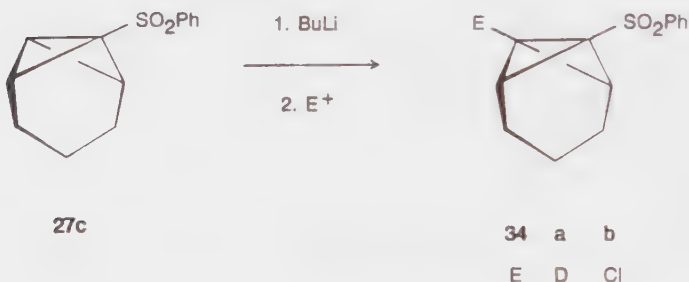


Abb. 3: ^{13}C -NMR-Spektrum von **18b** und **18b/19b** in CDCl_3

3.5. Aspekte

Eine besondere Eigenschaft des Tricycloheptylsulfons **27c** ist seine ungewöhnlich leichte Metallierbarkeit. Zugabe von BuLi bei 0 °C erzeugt augenblicklich das Anion, das durch Elektrophile wie p-Toluolsulfonylchlorid (TosCl) oder Deuteriumoxid (D₂O) zu den entsprechend substituierten Sulfonen **34a** und **34b** abgefangen werden kann. (Ähnliche Beobachtungen wurden kürzlich auch von Gaoni über die Metallierung von 1-Phenylsulfonbicyclobutan beschrieben ⁶³⁾.)



Die hohe Aciditätssteigerung des Sulfons **27c** gegenüber dem Grundkörper **14a** kann ebenso wie bei den Bicyclobutanen **35** und **36** auf die induktive Stabilisierung der sich im Übergangszustand der Deprotonierung bildenden negativen Ladung zurückgeführt werden ⁶⁴⁾.



35



36

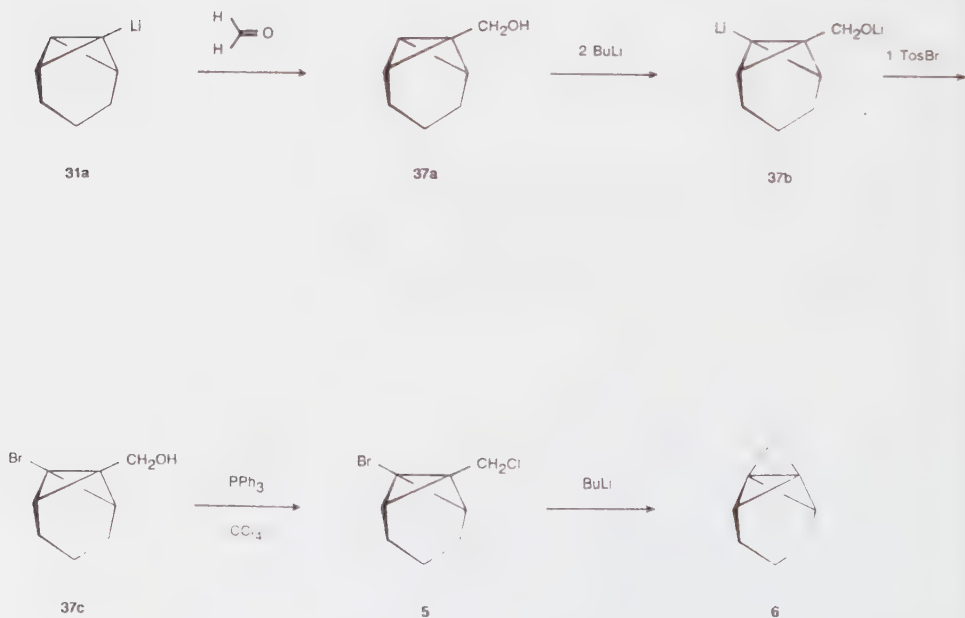
Bei Blockierung des Kohlenstoffatoms C-7, der acidesten Position des Moleküls, beispielsweise durch einen weiteren Sulfonrest, könnte sich dieser induktive Effekt ebenso auf die Flankenkohlenstoffatome C-2 und C-6 auswirken und diese einer Metallierung zugänglich machen. Auf diese Weise wäre erstmals eine direkte Funktionalisierung der Flanken C-2 und C-6 des Tricycloheptans möglich; deren stark eingeschränktes Substitutionsmuster muß bislang immer zu Beginn der Synthese festgelegt werden, wie in Kapitel 2.2. am Beispiel des 2-Trimetylsilyl-tricycloheptans **14i** beschrieben wurde.

III. Propellan – Synthesen

1. Einführung

Die einfache, vierstufige Synthese des [1.1.1]Propellans **6** auf dem in Schema 6 skizzierten Weg beginnt mit dem Tricycloheptylalkohol **37a**, der durch Umsetzung des Anions **31a** mit Formaldehyd erhältlich ist. Bromierung seines Dianions **37b** mit *p*-Toluolsulfonylbromid (TosBr) liefert den Bromalkohol **37c**, der durch die *Appel*-Reaktion in das Brom-chlortricycloheptan **5** überführt wird. Dessen Cyclisierung, durch BuLi eingeleitet, erzeugt das [1.1.1]Propellan **6** in 45–60proz. Ausbeute (21,57).

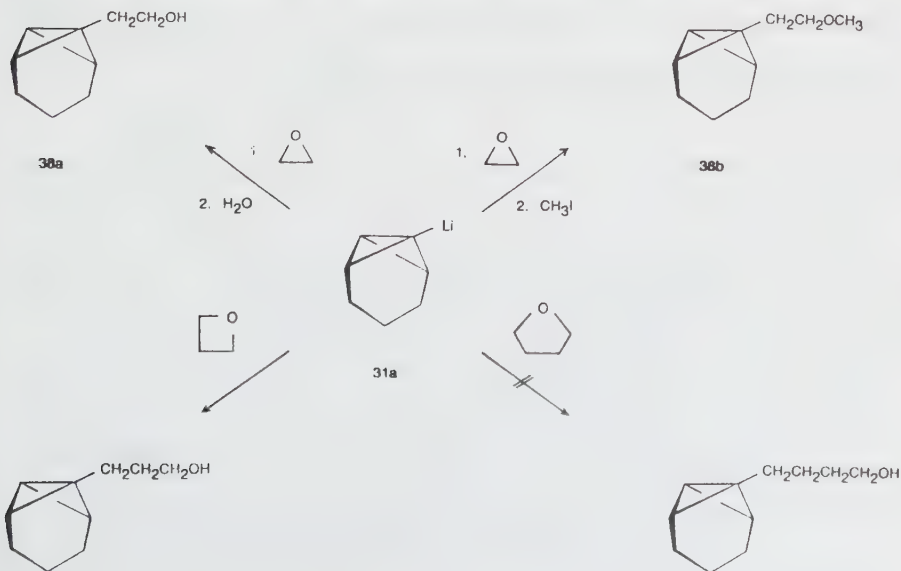
Schema 6:



Nachdem es *Szeimies* und *Semmler* gelungen war, das Propellan **6** auf diese Weise zu synthetisieren, war es naheliegend, die Darstellung der homologen [2.1.1]–, [3.1.1]– und [4.1.1]Propellane **7**, **8** und **9** durch analoge Reaktionssequenzen zu versuchen. Der erste Schritt zur Durchführung dieser Idee muß damit in der Synthese der entsprechenden homologen Tricycloheptanole bestehen.

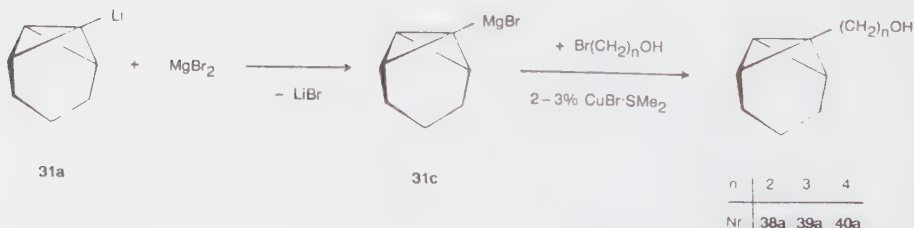
2. Homologe Reihe der Tricycloheptylalkohole

Dieses Problem ließ sich leicht für das Ethanol–Derivat **38a** lösen. *Paquette* hat die Umsetzung von Tricycloheptyllithium **31a** mit Ethylenoxid beschrieben ⁶⁵). Das intermediär entstehende Alkoholat setzt er direkt mit Methyljodid (CH_3I) zum Ether **38b** um, den er allerdings nur in 7proz. Ausbeute erhält. Ebenso wie *Paquette's* Ether **38b** entsteht auch das Ethanol–Derivat **38a** nach wäßriger Aufarbeitung des Alkoholats nur in mäßigen Ausbeuten (19%) bei der Verwendung von Hexan als Lösungsmittel. Durch Ersatz von Hexan durch Ether kann die Ausbeute aber auf 77% gesteigert werden.



Leider können die homologen Tricycloheptanole **39a** und **40a** nicht ebenso durch Reaktion des Anions **31a** mit den entsprechenden cyclischen Ethern synthetisiert werden. Zwar ist die Addition metallorganischer Basen wie **31a** an Oxetan unter Bildung 3-substituierter Propanole grundsätzlich bekannt ⁶⁶⁾, liefert hier aber in diesem spezifischen Fall den Alkohol **39a** nur in unbefriedigender Ausbeute (14%). THF, der nächst höhere homologe Ether, reagiert mit metallorganischen Verbindungen nicht zu den erwünschten Butanol-Derivaten, sondern unter Ringspaltung zu Ethylen und Acetaldehyd ⁶⁷⁾, so daß die Darstellung von **40a** auf diese Weise unmöglich ist.

Es war daher notwendig, eine allgemein anwendbare Synthese für die Tricycloheptylalkohole zu entwickeln. Sie konnte durch die Anwendung der von *Normant* beschriebenen Gewinnung 2-substituierter Ethanole ⁶⁸⁾ auf dieses Problem gefunden werden. Hierzu wird Tricycloheptyl-Grignard **31c**, hergestellt aus Tricycloheptyllithium **31a** und wasserfreiem Magnesiumbromid ⁶⁹⁾ (MgBr_2), mit den entsprechenden Bromalkoholen unter Kupfer(I)-Katalyse umgesetzt und liefert die Alkohole **38a** und **39a** in vernünftigen Ausbeuten (50–60%), **40a** aber nur mit 15%. Die Verwendung von Dilithiumkupfertetrachlorid ⁷⁰⁾ als Katalysator steigert hier die Ausbeute an **40a** auf 70%, so daß damit alle drei Alkohole, deren ^1H -NMR-Spektren in Abbildung 4 wiedergegeben sind, gut zugänglich sind.



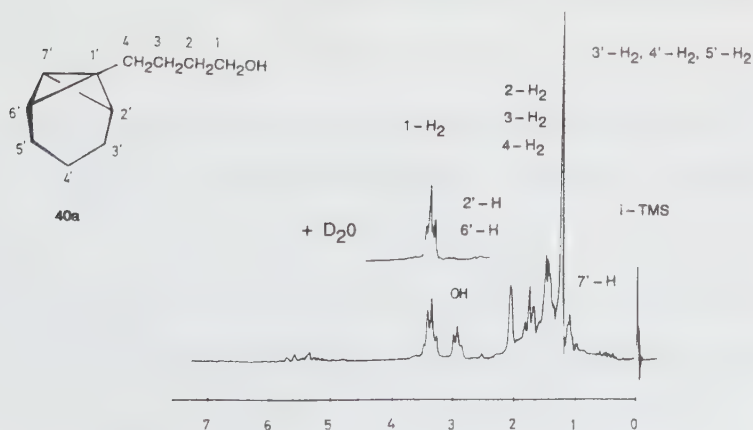
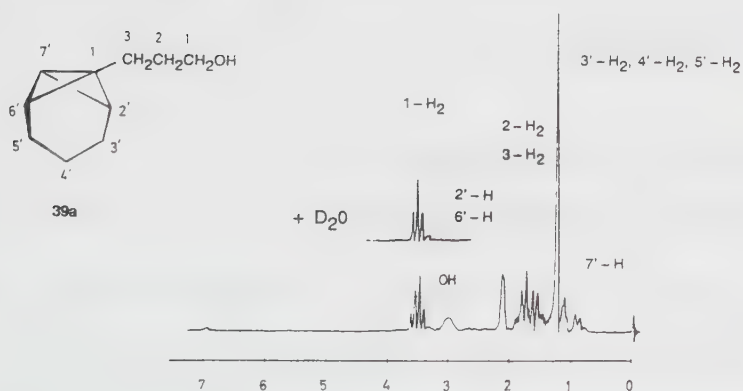
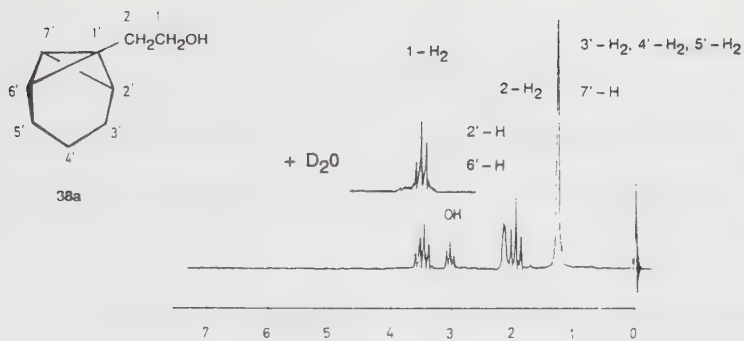


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von **38a**, **39a** und **40a** in CCl_4

Grundsätzlich ist diese Reaktion sehr empfindlich, die Produkte sind immer in unterschiedlichem Ausmaß von olefinischem Umlagerungsmaterial begleitet, das manchmal ausschließlich entsteht. Diese Alkene sind sicher durch die bereits erwähnte Instabilität der Tricycloheptane gegenüber elektrophilen Agenzien – hier dem Kupfer-Katalysator – zu erklären. Die vollständige destillative Abtrennung dieser Umlagerungsprodukte war nie möglich. Keiner der drei durch kupferkatalysierte Reaktionen gewonnenen Alkohole konnte in analysenreinem Zustand erhalten werden. Die Charakterisierung beruht daher nur auf den ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und hochaufgelösten Massenspektren der Produkte. Ähnliches gilt für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Verbindungen.

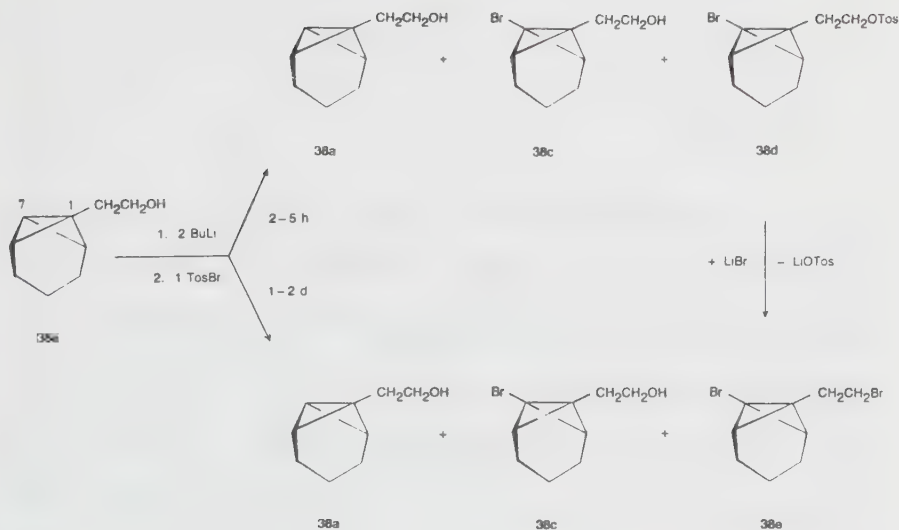
3. Synthese der Ausgangsmaterialien

3.1. Brom – tricycloheptyl – ethanol **38c**

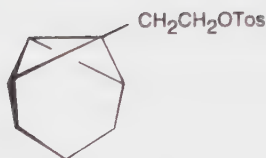
Das weitere Vorgehen folgte dem beim [1.1.1]Propellan **6** erfolgreich angewandten Weg (vgl. Schema 6). Dort führte die Reaktion des Dianions **37b** mit einem Äquivalent TosBr ohne Bildung von Nebenprodukten zum Bromalkohol **37c**. Hiervon abweichend ergibt die entsprechende Umsetzung des Ethanol-Derivates **38a** ein Produktgemisch, dessen Zusammensetzung zudem noch mit den Reaktionsbedingungen variiert (s. Schema 7).

Wird der Ansatz innerhalb weniger Stunden nach der TosBr-Zugabe aufgearbeitet, so findet man neben dem Ausgangsmaterial **38a** und dem erwünschten Bromalkohol **38c** auch noch den Brom-sulfonsäureester **38d**. Bromierung des anionischen Zentrums am C-7-Kohlenstoff des Tricycloheptan-Gerüsts konkurriert also mit der "normalen" Veresterung der Alkoholfunktion^{71,72}). Allerdings entsteht – neben **38a** und **38c** – ausschließlich der Brom-sulfonsäureester **38d** und kein nicht-bromierter Ester **38f**.

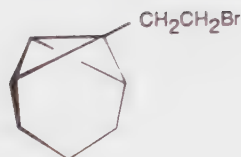
Schema 7:



Erfolgt die Aufarbeitung des Ansatzes aber erst nach ein bis zwei Tagen, so ist kein Brom-sulfonsäureester **38d** mehr vorhanden, dafür aber das Dibromid **38e** im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial **38a** und dem Bromalkohol **38c** (vgl. Schema 7). Bei längeren Reaktionszeiten wird der Brom-sulfonsäureester **38d** offensichtlich durch bei der Bromierung entstandenes Lithiumbromid (LiBr) zum Dihalogenid **38e** umgesetzt. Diese Vorstellung wird durch ein einfaches Kontrollversuch bestätigt: Die Reaktion von **38d** mit LiBr liefert neben unverbrauchtem Ausgangsmaterial (18%) das Dibromid **38e** (79%). Bei diesem Versuch wird kein Monobromid **38g** gebildet. Dies bestätigt, neben den spektroskopischen Daten des Brom-sulfonyl-esters **38d**, daß bei der Bromierung des Alkohols **38a** kein unbromierter Ester **38f** entsteht. (Auf die mögliche Verwendung des Dibromids **38e** als Ausgangsmaterial einer Propellansynthese wird im nächsten Kapitel eingegangen werden.)



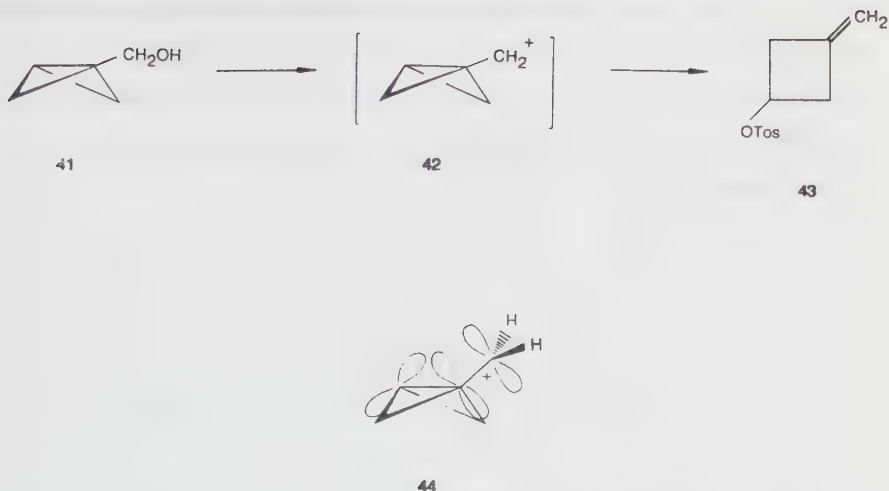
38f



38g

Die Isolierung und Reinigung der Produkte bereitete Schwierigkeiten. Die vollständige destillative Trennung des Ethanol-Derivates **38a** und des Bromalkohols **38c** gelang nicht. Zwar konnte **38c** mit Ausbeuteverlusten rein isoliert werden (36%), der wiedergewonnene Alkohol **38a** war aber immer durch **38c** verunreinigt. Ebenso konnten **38c** und das Dihalogenid **38e** nicht rein isoliert werden. Die Produktbestimmung erfolgte aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Destillats und durch Vergleich mit Spektren der Reinverbindungen, ihre prozentuale Zusammensetzung ergab sich aus der Integration des ^1H -NMR-Spektrums. (Zur gezielten Synthese des Dihalogenids **38e** siehe das folgende Kapitel.) Der bei der Bromierung entstandene Ester **38d** konnte weder unzersetzt destilliert, noch durch Kristallisation gereinigt werden. Zur Analytik mußte daher der Rückstand der Destillation ohne weitere Reinigung verwendet werden. Die Charakterisierung aller hier genannten Verbindungen beruht auf ihren ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und hochaufgelösten Massenspektren.

Sulfonsäureester wie **38d** und deren Folgeprodukte, Dihalogenide wie **38e** konnte *Semmler* bei der Bromierung des Tricycloheptylmethanols **37a** nie beobachten ⁵⁷⁾. Die Untersuchung der Reaktionsrückstände gab keine Hinweise auf gebildete *p*-Toluolsulfonylester. Auch deren gezielte Synthese ausgehend vom Bromalkohol **37c** war erfolglos. Die Ausgangssubstanzen konnten weder reisoliert, noch irgendwelche Produkte gefunden werden. Ebenso scheiterte *Wiberg* bei dem Versuch, Bicyclobut-1-yl-methanol **41** zu verestern ⁷³⁾. Im Gegensatz zu *Semmler* konnte er aber als Reaktionsprodukt 3-Methylencyclobutyl-tosylat **43** identifizieren.



Die Entstehung dieses Cyclobutan-Derivates erklärt er durch schnelle Hydrolyse des vermutlich intermediär gebildeten Tosylates zum Carbenium-Ion **42**. Die leichte Öffnung der Zentralbindung des Bicyclobutans wird verständlich, berücksichtigt man, daß dieses Carbenium-Ion nach *Greenberg's* Berechnungen in der ekliptischen Konfiguration **44** vorliegt, die eine gute mesomere Wechselwirkung des HOMO's des Bicyclobutans mit dem leeren p-Orbital der Methylengruppe ermöglicht ⁷⁴).

Dies mag das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Methanol- und Ethanol-Derivate erklären. Die direkte Nachbarschaft des Bicyclobutans mit einem kationischen Zentrums führt sehr leicht zu Umlagerungen unter Verlust des Ringgerüsts. Beim Tricycloheptylethanol dagegen verhindert ein dazwischengeschaltetes sp^3 -Kohlenstoffatom die mesomere Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Bicyclobutans und dem leeren p-Orbital des Kations und ermöglicht auf diese Weise die

Bildung des *p*-Toluolsulfonsäureester **38d**.

Wie im folgenden gezeigt werden wird, ist dies auch bei den beiden nächst höheren homologen Alkoholen der Fall. Allerdings ist diese Veresterungsreaktion auf primäre Alkohole beschränkt. Bei der ebenfalls von *Semmler* durchgeführten Synthese des sekundären Bromalkohols **45** wurde nicht die parallele Bildung eines Sulfonsäureesters beobachtet ⁵⁷⁾.



45

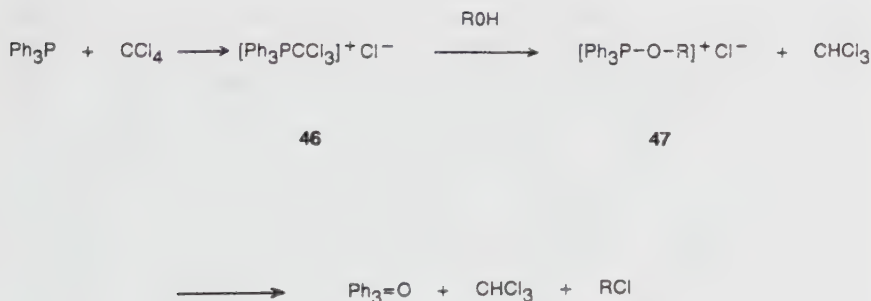
Das hier beschriebene voneinander abweichende Verhalten der Methanol- und höheren Tricycloheptanol-Derivate kann auch deren grundsätzlich unterschiedliche Stabilität erklären. *Semmler's* Tricycloheptane mit nur einem Kohlenstoffatom in der Seitenkette waren auch als Reinsubstanzen bei tiefen Temperaturen gelagert nur begrenzt haltbar. Bei den von mir bearbeiteten höheren Homologen ergaben sich dagegen nur bei der Darstellung Schwierigkeiten. Einmal isoliert, konnten sie ohne Zersetzung über Monate im Kühlschrank aufbewahrt werden.

3.2. Synthese der Brom-chlorethyl- und Brom-bromethyltricycloheptane

38h und 38e

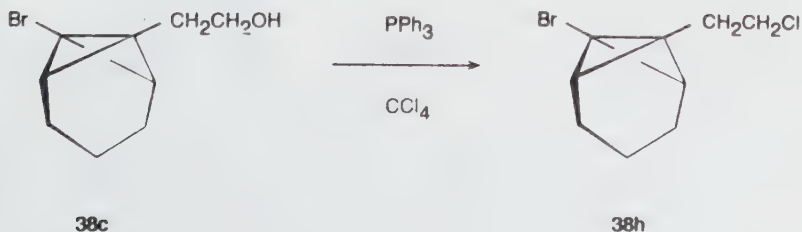
Die direkte Vorstufe für ihre [1.1.1]Propellan-Synthese, die Brom-chlorverbindung **5**, konnten *Szeimies* und *Semmler* durch Chlorierung der Alkoholfunktion des Bromalkohols **37c** mit Triphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff gewinnen (vgl. Schema 6, Seite 34). Der sehr komplexe Mechanismus dieses von *Appel* in die organische

Chemie eingeführten, schonenden Verfahrens zur Überführung von Alkoholen in Alkylchloride ist unten stark vereinfacht skizziert ⁷⁵⁾.



Das primär gebildete Phosphonium-Ion **46** reagiert mit dem Alkohol unter Bildung von Chloroform zum Alkoxyphosphonium-Ion **47**, das seinerseits in Triphenylphosphinoxid und das Alkylchlorid zerfällt ^{75,76)}.

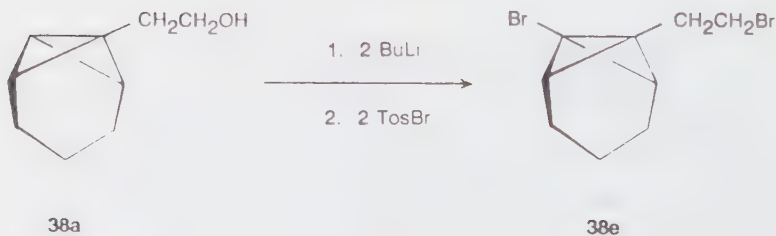
Die *Appel*-Reaktion bewährte sich auch bei der Darstellung des Dihalogenids **38h**. Seine Synthese aus **38c** gelang in 76proz. Ausbeute. Allerdings ist auch diese Umsetzung wieder sehr empfindlich. Bei verschiedenen Ansätzen kam es immer, trotz nahezu identischer Reaktionsführung, in verschiedenem Ausmaß zur Bildung von Umlagerungsprodukten, die manchmal ausschließlich entstanden.



Das im vorigen Kapitel beschriebene, als Nebenprodukt der Bromierung des Alkohols **38a** angefallene Dibromid **38e** eröffnet möglicherweise einen alternativen, kürzeren Weg zum [2.1.1]Propellan **7**. Sollte bei der Umsetzung mit BuLi der Metall-Halogen-Austausch nicht am Brom-Atom der Seitenkette, sondern bevorzugt am Brückenkopf des Tricycloheptans stattfinden und damit die Propellanbildung einleiten, dann könnte auch das Dihalogenid **38e** als Ausgangsmaterial dienen. Dabei hat das Bromid **38e** zwei Vorteile gegenüber dem Chlorid **38h**: Seine Synthese ist um eine Stufe kürzer. Es entsteht direkt bei der Bromierung des Alkohols **38a**. Damit entfällt die zeitaufwendige, destillative Abtrennung des Bromalkohols **38c** und dessen anschließende Chlorierung. Zweitens verfügt es mit einem Bromid-Ion gegenüber einem Chlorid-Ion der Brom-chlor-Verbindung **38h** über die bessere Abgangsgruppe, was sich bei dem Ringschluß zum Propellan als vorteilhaft erweisen könnte.

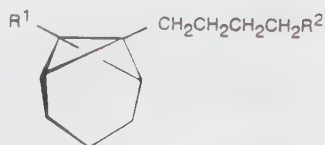
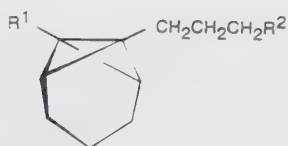
Daher wurde das Dibromid **38e** durch aufeinanderfolgende Umsetzung des Alkohols **38a** mit zwei Äquivalenten BuLi und ebenfalls zwei Äquivalenten TosBr gezielt synthetisiert.

Der Versuch, die Ausbeute an **38e** durch Zusatz von LiBr zu steigern brachte wenig ein. Sowohl bei Zusatz von LiBr als auch ohne betrug die Ausbeute 53%.



3.3. Synthese der höheren homologen Bromalkohole und Dihalogenide

Erwartungsgemäß entspricht die Bromierung der Tricycloheptanole **39a** und **40a** dem bereits beim Ethanol-Derivat **38a** beobachteten Reaktionsverlauf, weicht aber in einem Punkt von diesem ab. Ebenso wie dort entstehen die Bromalkohole **39b** und **40b** im Gemisch mit den Dibromiden **39c** und **40c**. Die sorgfältige Untersuchung der Bromierungsprodukte des Tricycloheptylpropanols **39a** zeigt aber, daß neben **39b** (34%) und **39c** (11%) auch das Monobromid **39e** (9%) entsteht. (Die unabhängige Synthese des Bromids **39e** ist in Kapitel 4.1. beschrieben.) Dies deutet auf die intermediäre Bildung der beiden Sulfonsäureester **39f** und **39g** hin. (Auf ihre Isolierung wurde verzichtet.) Bei der entsprechenden Umsetzung des Ethanol-Derivates **38a** ergaben sich keinerlei Hinweise auf die Erzeugung des nicht-bromierten Esters **38f** bzw. seines Folgeprodukts **38g**. Über die Entstehung eines Monobromids **40d** bei der Bromierung des Butanols **40a** können keine Aussagen gemacht werden.



Nr.	R¹	R²
39b	Br	OH
39c	Br	Br
39d	Br	Cl
39e	H	Br
39f	H	OTos
39g	Br	OTos

Nr.	R¹	R²
40b	Br	OH
40c	Br	Br
40d	H	Br

Die Auftrennung der Produktgemische bereitet wieder Schwierigkeiten. In beiden Fällen können zwar durch Destillation unter Ausbeuteverlusten die reinen Bromalkohole **39b** und **40b** sowie das Monobromid **39e** erhalten werden (24% für **39b** und 9% für **40b**), die Reinisolierung der beiden Dibromide **39c** und **40c** gelingt aber nicht, sondern nur ihre Anreicherung.

Die gezielte Darstellung der beiden Dihalogenide **39c** und **39d** gelingt wieder durch die im vorhergehenden Kapitel für das niedere Homologe beschriebenen Reaktionen. Die Synthese der analogen Butanole war nicht nötig, da das leicht durch den Bromalkohol **40b** verunreinigte Dibromid **40c** problemlos für die Darstellung des [4.1.1]–Propellans **9** verwendet werden konnte.

Mit den Dihalogen–Verbindungen **38e** und **38h**, **39c** und **39d** sowie **40c** standen alle für die Versuche zur Erzeugung der Propellane **7**, **8** und **9** notwendigen Ausgangsmaterialien zur Verfügung. Vor der Beschreibung dieser Versuche sollen im nächsten Kapitel kurz die NMR–Spektren der mono– und disubstituierten Tricycloheptane besprochen werden.

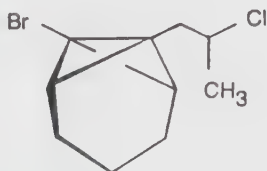
3.4. NMR – Spektren

Die NMR–Spektren der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Verbindungen entsprechen im wesentlichen denen anderer Tricycloheptane. Charakteristisch für die ^1H –NMR–Spektrenauswertung sind die Triplets der zum Heteroatom der Seitenkette α –ständigen Methylengruppen zwischen ca. $\delta = 3.5 - 4.0$ mit Kopplungskonstanten um 6 Hz. Als Beispiel sollen die Spektren der drei Tricycloheptanole **38a**, **39a** und **40a** dienen (siehe Abb. 4), in denen die typischen Triplets durch Kopplung mit den Alkohol–Protonen weiter aufgespalten werden. Zugleich ist hier der durch steigende Kettenlänge des Substituenten bewirkte Hochfeldshift der 7–H–Atome erkennbar. Während beim Ethanol–Derivat **38a** das Signal dieses Protons noch von dem grundsätzlich relativ scharfen Peak der Trimethylen–Brücke des Tricycloheptan–Gerüsts überlagert ist, wird es bei den homologen Alkoholen

39a und **40a** als angedeutetes Triplett zu höherem Feld verschoben sichtbar.

Disubstitution führt sowohl in den ^1H -NMR- als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren zu einem deutlichen Tieffeldshift der Flankenpositionen C-2 und C-6, sowie der C-1/C-7-Kohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren. Die Zuordnung der C-1- und C-7-Resonanzen erfolgt durch Vergleich mit denen der monosubstituierten Verbindungen und den von *Semmler* beschriebenen niedrigeren Homologen ⁵⁷).

Das sekundäre Dihalogenuid **48**, dessen Synthese später besprochen wird, nimmt aufgrund seines Chiralitätszentrums in der Seitenkette eine Sonderstellung ein.

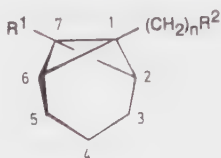


48

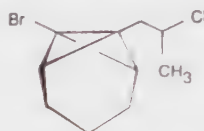
Die Diastereotopie der C-2/C-6- und C-3/C-5-Positionen macht sich aber nur im ^{13}C -NMR-Spektrum und nur für die C-2- und C-6-Kohlenstoffatome bemerkbar, die zwei getrennte Signale liefern.

In Tabelle 5 und 6 sind die NMR-Daten der mono- und disubstituierten Tricycloheptane zusammengefaßt.

Tab. 5: Ausgewählte ^1H -NMR-Daten mono- und disubstituierter Tricycloheptane (δ - Werte, Lösungsmittel CDCl_3 oder CCl_4)



38x/39x/40x



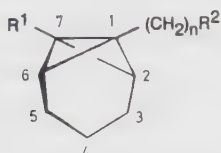
48

Nr.	R^1	n	R^2	7 - H	2 - H/6 - H	3 - H_2 /4 - H_2	
						5 - H_2 ^{a)}	- CH_2R^2 ^{b)}
38a	H	2	OH	1.27 ^{c)}	2.19	1.27	3.58
39a	H	3	OH	1.14	2.17	1.27	3.57
40a	H	4	OH	1.13	2.16	1.28	3.51
38c	Br	2	OH		2.54	1.38	3.78
38d	Br	2	OTos		2.47	1.31	4.16
39b	Br	3	OH		2.48	1.36	3.63
40b	Br	4	OH		2.48	1.37	3.55
38i ^{d)}	H	2	Cl	1.29 ^{c)}	2.24	1.29	3.59
38g ^{d)}	H	2	Br	1.30 ^{c)}	2.26	1.30	3.47
39e ^{d)}	H	3	Br	1.21	2.20	1.27	3.41
38h	Br	2	Cl		2.55	1.37	3.66
38e	Br	2	Br		2.55	1.42	3.49
39d	Br	3	Cl		2.48	1.36	3.54
39c	Br	3	Br		2.53	1.37	3.47
40c	Br	4	Br		2.48	1.37	3.37
48 ^{d)}					2.54	1.43	

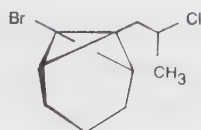
a) mc b) t c) Vom Signal der Trimethylen - Brücke verdeckt

d) Die Synthese dieser Verbindung wird später beschrieben.

Tab. 6: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten mono- und disubstituierter Tricycloheptane (δ -Werte, Lösungsmittel CDCl_3)



38x/39x/40x



48

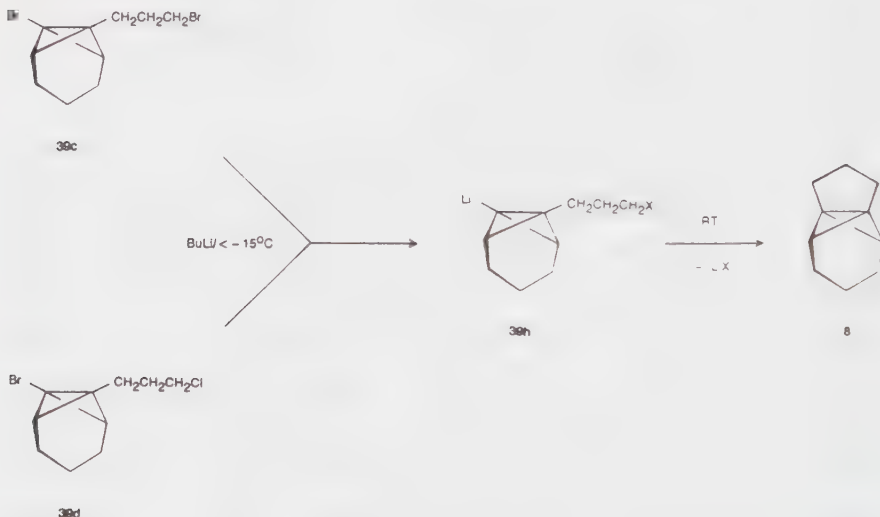
Nr.	R^1	n	R^2	C-1	C-7	C-2	C-3	C-4	-CH ₂ R ²
						C-6	C-5		
38a	H	2	OH	16.39	9.12	41.47	20.63	21.20	62.00
39a	H	3	OH	18.78	8.97	41.59	20.60	21.14	62.55
40a	H	4	OH	19.11	8.84	41.56	20.69	21.20	62.79
38c	Br	2	OH	19.81	27.59	48.67	19.81	20.29	61.15
38d	Br	2	OTos	18.99	27.02	49.19	19.63	20.11	69.18
39b	Br	3	OH	21.69	27.99	48.43	19.78	20.32	61.97
40b	Br	4	OH	22.11	28.20	48.61	19.90	20.42	62.52
38i a)	H	2	Cl	17.30	9.72	41.80	20.54	21.14	44.49
38g a)	H	2	Br	18.23	9.63	41.89	20.48	21.05	b)
39e a)	H	3	Br	17.96	9.12	41.77	20.66	21.11	b)
38h	Br	2	Cl	20.38	27.11	49.25	19.75	20.23	43.71
38e	Br	2	Br	21.11	26.93	49.25	16.69	20.17	b)
39c	Br	3	Br	20.87	27.59	48.74	19.81	20.29	b)
40c	Br	4	Br	21.81	28.02	48.71	19.87	20.38	b)
48 a)				19.99	26.47	50.07	19.81	20.20	
50.16									

a) Die Synthese dieser Verbindung wird später beschrieben. b) nicht zuzuordnen

4. [3.1.1]– und [4.1.1]Propellan 8 und 9

4.1. Synthese des [3.1.1]Propellan – Derivats 8

Für die Darstellung des [3.1.1]Propellans **8** können beide Dihalogen – Verbindungen **39c** und **39d** verwendet werden.



Die Reaktion wird eingeleitet durch Zugabe von BuLi bei tiefer Temperatur. Wie unten gezeigt werden wird, findet in beiden Fällen der Metall – Halogen – Austausch selektiv am Bromsubstituenten des Tricycloheptan – Gerüsts statt. Beim Erwärmen auf RT cyclisiert die intermediär gebildete Organolithium – Verbindung **39h** ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) zum Propellan **8**, das durch Destillation isoliert werden kann (39 – 51%).

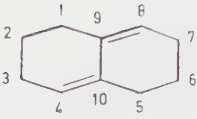
Die Arbeit von *Gassman* ließ erwarten, daß das [3.1.1]Propellan – Derivat **8** relativ instabil sei ¹⁹. Zwar war der von ihm synthetisierte Grundkörper **1d** (vgl. Schema 1, Seite 2) in Lösung vierzehn Tage bei Raumtemperatur unzersetzt haltbar, in Substanz jedoch polymerisierte die Flüssigkeit zu einem farblosen, schwer löslichen Feststoff.

Im Gegensatz dazu ist das von mir synthetisierte [3.1.1]Propellan – Derivat **8** auch in Lösung nicht stabil. Selbst wenn alle verwendeten Geräte vor ihrem Gebrauch sorgfältig mit verdünntem Ammoniak gespült wurden, um durch Spuren von Protonen hervorgerufene Umlagerungen zu unterdrücken, isomerisierte der Tetracyclus **8** in Hexadeuterobenzol (C_6D_6) bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden zum Hexahydronaphthalin **49**^{77,78}. In C_6D_6 im Tiefkühlfach eingefroren, war das Propellan **8** aber mindestens sechs Tage ohne nennenswerte Bildung des Diens **49** haltbar.

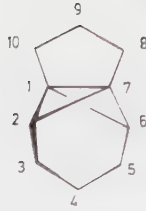


Diese Isomerisierung kann NMR – spektroskopisch gut verfolgt werden (siehe Abb. 5). Im direkt nach der Isolierung aufgenommenen 1H – NMR – Spektrum des Destillats ist neben dem charakteristischen Peak der Flankenprotonen H – 2/H – 6 des Propellans bei $\delta = 2.99$ bereits das olefinische Signal des Hexahydronaphthalins **49** bei $\delta = 5.32$ zu erkennen. Eine Stunde später beträgt das Verhältnis von **8** : **49** schon 1 : 2; nach weiteren vier Stunden ist kein Propellan mehr vorhanden.

Der zur Verfügung stehende Zeitraum reicht aber für die Aufnahme der verschiedenen Spektren. Ein nach der Spektren – Registrierung angefertigtes 1H – NMR – Spektrum zeigte, daß noch **8** vorhanden war und stellt damit sicher, daß tatsächlich das Propellan **8** (neben dem Olefin **49**) vermessen wurde, dessen ^{13}C – NMR – Spektrum in Abbildung 6 wiedergegeben ist.



49



8

1-H₂, 2-H₂, 3-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂ von **49**

3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂ von **8**

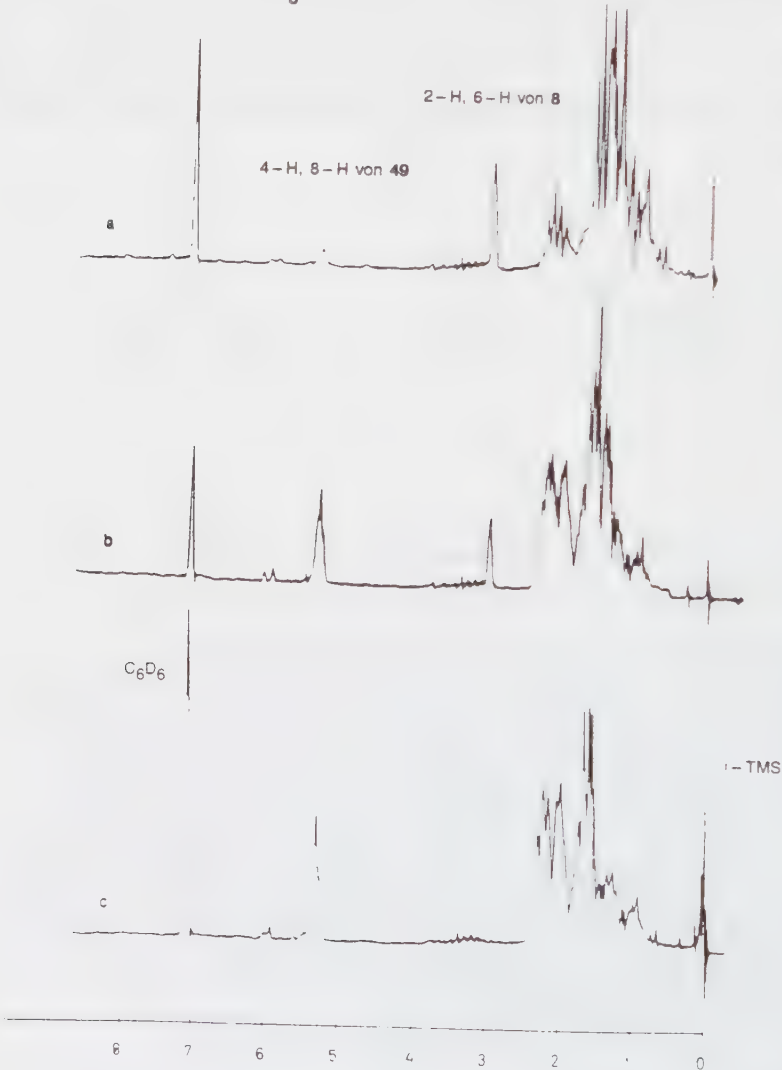


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum von **8** und **49** in C_6D_6 sofort (a), eine Stunde (b) und fünf Stunden (c) nach der Isolierung

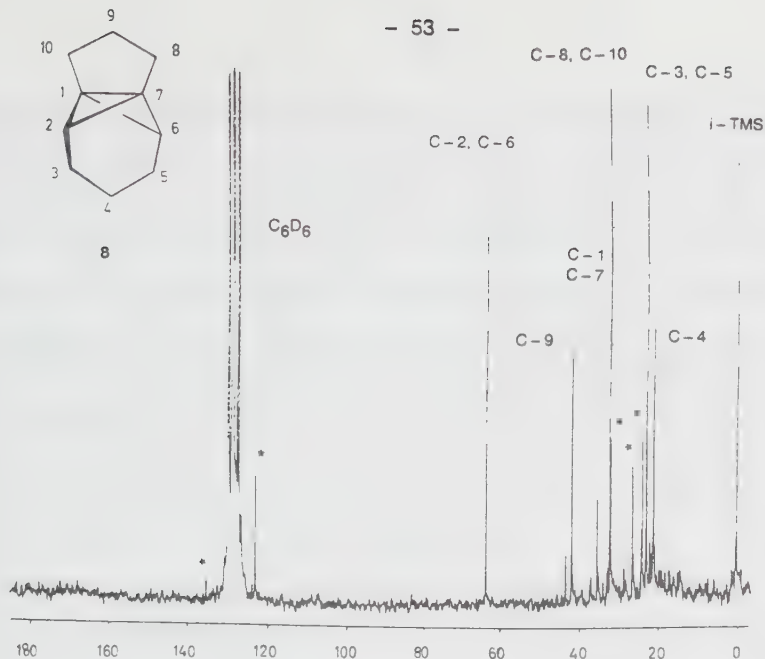


Abb. 6: ^{13}C -NMR-Spektrum von **8** in C_6D_6

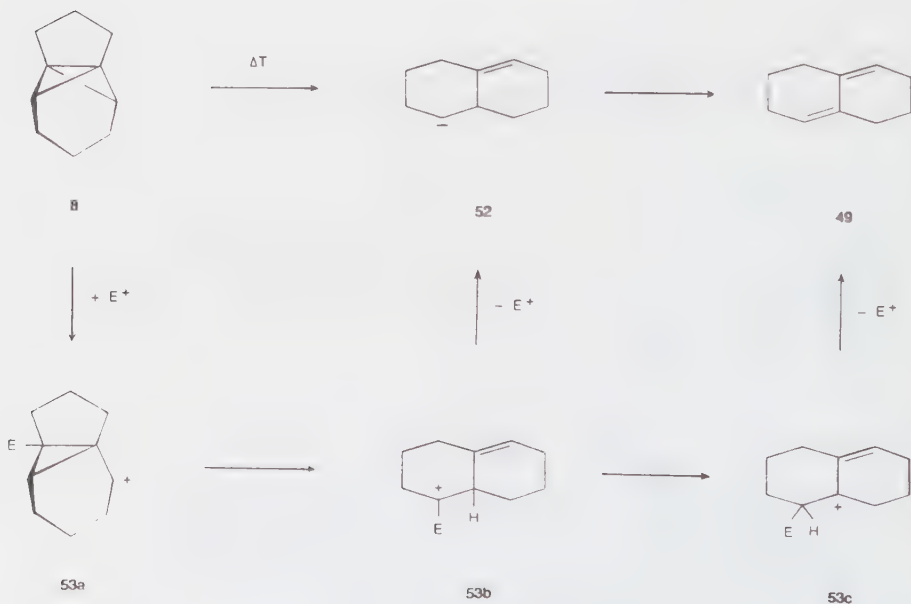
(Mit * gekennzeichneten Signale stammen von **49**.)

Alkene wie **49** sind typische Isomerisierungsprodukte von [3.1.1]- und [4.1.1]Propellanen. Das Dien **51** beispielsweise ist einziges Reaktionsprodukt sowohl der thermischen als auch der Silberionen-katalysierten, elektrophilen Umlagerung des Oxa[3.1.1]propellans **50** ⁷⁹).



Die durch thermische Isomerisierung hervorgerufene Bildung der *exo*-Methylen-cyclohexen-Derivate **49** oder **51** läßt sich durch die folgende Überlegung erklären: Spaltung der zentralen C-1-C-7-Propellan-Bindung von **8** und einer der beiden Bicyclobutan-Seitenbindungen (C-1-C-6 bzw. C-2-C-7) führt zum Allyl-Carben **52** als Zwischenstufe. Abschließende Wasserstoff-Verschiebung vom vinylischen Kohlenstoff-Atom zum Carben-Zentrum liefert dann das Hexahydronaphthalin **49**⁷⁹⁾ (siehe Schema 8). Weiter gestützt wird diese Theorie durch die Umkehrung dieser Reaktion, der Synthese von [1.1.1]-⁸⁰⁾, [3.1.1]-¹⁹⁾ und [4.1.1]-Propellanen¹⁷⁾ durch Cyclisierung von Allyl-Carbenen (vgl. Schema 1, Seite 2).

Schema 8:

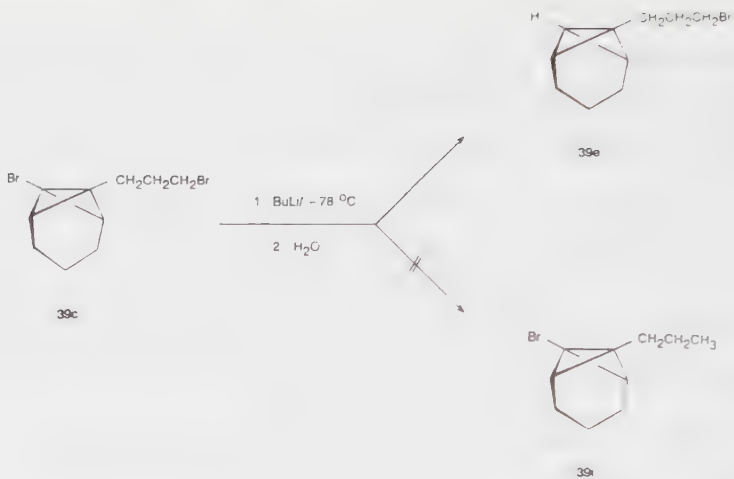


Ebenso kann das Olefin **49** aber auch durch elektrophil katalysierte Isomerisierung entstehen, wobei der Angriff eines Elektrophils E^+ auf eins der Brückenkopf-Atome C-1 oder C-7 des Propellans **8** nach Spaltung einer der Bicyclobutan-Seitenbindungen zum Kation **53a** führt. Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung von **53a** liefert das sekundäre Carbenium-Ion **53b**, das entweder nach Abspaltung des Elektrophils E^+ über das Allyl-Carben **52** oder nach Isomerisierung zum stabileren, tertiären Kation **53c** und Verlust des Elektrophils E^+ das Reaktionsprodukt **49** ergibt ⁷⁹⁾ (siehe Schema 8).

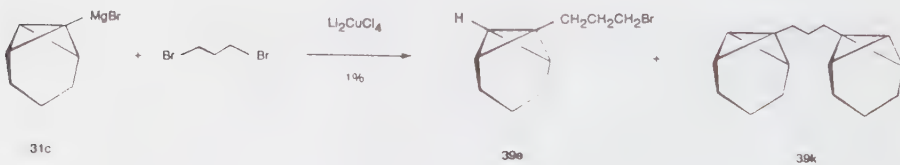
Ob das Dien **49** Produkt einer thermischen oder elektrophilen Umlagerung ist, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht geklärt werden.

Szeimies und Mitarbeiter isomerisierten das Oxa-propellan **50** in C_6D_6 innerhalb von 48 Stunden bei 80 °C bzw. spontan bei Raumtemperatur durch katalytische Mengen Silbertetrafluoroborat zum Olefin **51** ⁷⁹⁾. Die im Vergleich zur thermischen Zersetzung von **50** deutlich schneller und bei Raumtemperatur ablaufende Isomerisierung des Propellans **8** zum Alken **49** mag auf einen durch unbekannte Elektrophile hervorgerufenen katalytischen Prozess hindeuten.

Zur Demonstration des selektiven Metall-Halogen-Austauschs als ersten Schritt der Propellan-Erzeugung dient der folgende Versuch: Das Dibromid **39c** wird bei tiefer Temperatur mit BuLi umgesetzt und nach vollständiger Bildung des Anions ohne Erwärmen auf Raumtemperatur wäbrig aufgearbeitet. Einziges Reaktionsprodukt ist das Monobromid **39e**, das Isomere **39i** wird nicht gebildet.

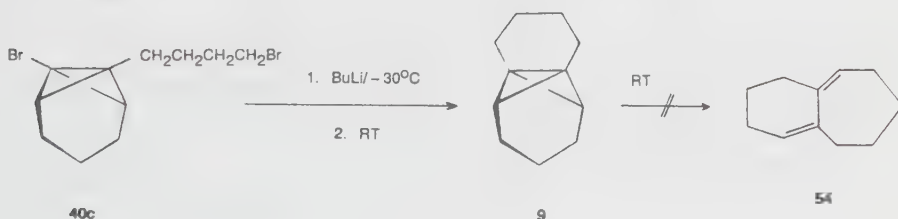


Die Identität des Bromids **39e** geht eindeutig aus seinen spektroskopischen Daten hervor. Zur Absicherung konnte es außerdem unabhängig synthetisiert werden. Hierfür findet die für die Darstellung der Tricycloheptanole entwickelte kupferkatalysierte Kupplung erneut Anwendung. Hauptprodukt der Umsetzung des Tricycloheptyl-Grignards **31c** mit 1,3-Dibrompropan unter Kupfer-Katalyse ist das Bromid **39e** mit 54%. Als Nebenprodukt kommt es höchstwahrscheinlich zur Bildung des dimeren Addukts **39k** (3%). ^1H -NMR- und hochaufgelöstes Massenspektrum deuten auf seine Erzeugung hin, nicht zu entfernende Verunreinigungen verhindern aber die vollständige Zuordnung aller Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum, so daß eine endgültige Aussage nicht möglich ist.



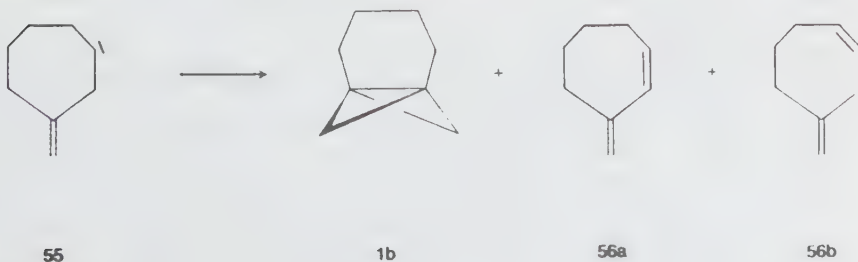
4.2. Synthese des [4.1.1]Propellan – Derivats 9

Ebenso wie das Propellan **8** kann das [4.1.1]Propellan – Derivat **9** ausgehend von dem Dibromid **40c** synthetisiert werden. **40c** wird dazu wieder bei tiefer Temperatur mit BuLi umgesetzt; beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht der Tetracyclus **9**, der durch Destillation in 96proz. Ausbeute isoliert werden kann. Seine NMR – Spektren sind in Abbildung 7 wiedergegeben.



Im Gegensatz zum [3.1.1]Propellan **8** ist dieses [4.1.1]Propellan **9** in Lösung bei Raumtemperatur stabil. Auch nach knapp drei Wochen war sein ^1H – NMR – Spektrum nahezu unverändert und ließ keinerlei Hinweise auf das zu erwartende Isomerisierungsprodukt **54** erkennen.

Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den am Grundkörper **1b** gemachten Erfahrungen ¹⁷⁾. Hamon konnte ihn über das Allyl – Carben **55** darstellen und fand – neben dem Propellan **1b** – die beiden isomeren Diene **56a** und **56b**, die typischen Propellan – Umlagerungsprodukte ¹⁷⁾.



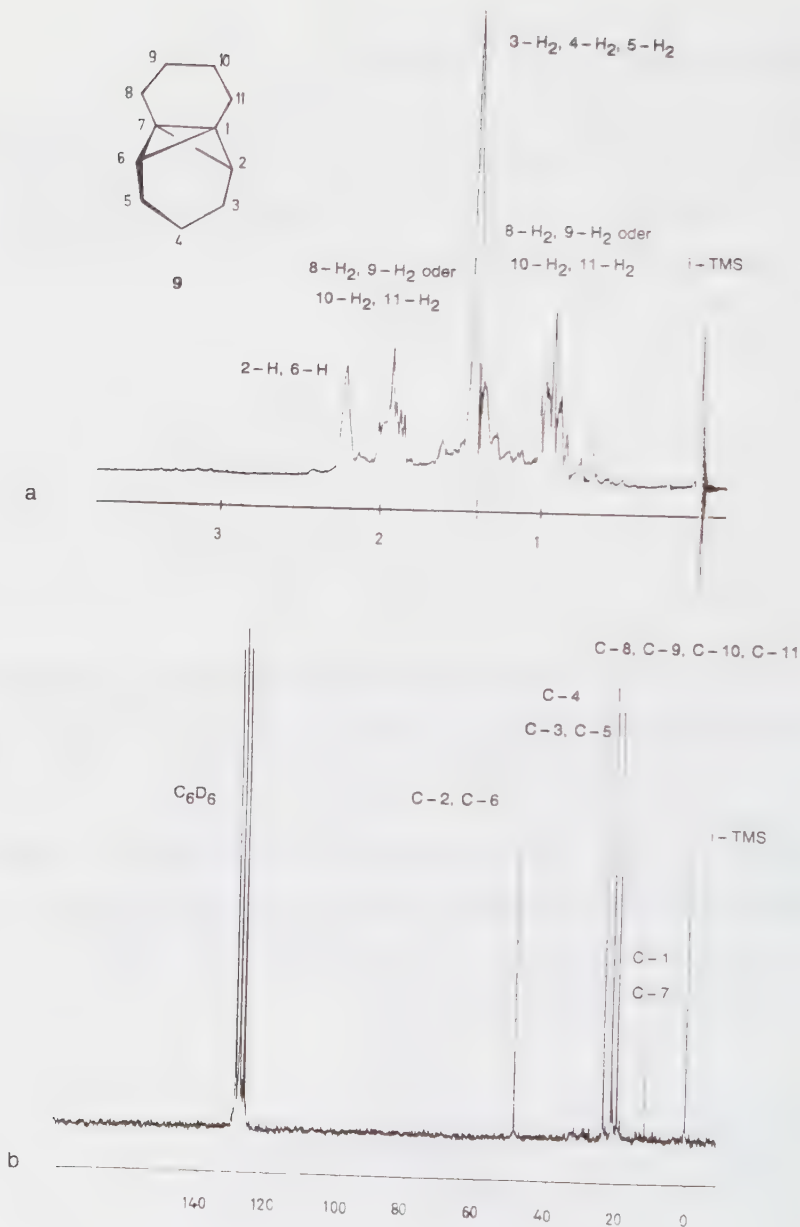


Abb. 7: $^1\text{H-NMR}$ - (a) und $^{13}\text{C-NMR}$ - Spektrum (b) von **9** in C_6D_6

Hamon's–Arbeit läßt aber nicht eindeutig erkennen, ob die beiden Alkene – unter den drastischen Versuchsbedingungen (180–200 °C) – Folgeprodukte des [4.1.1]–Propellans **1b** sind, oder direkt aus dem, bei der Reaktion durchlaufenen Allyl–Carben **55** entstehen.

Im Gegensatz zur Isomerisierung des [3.1.1]Propellans **8**, die ausschließlich das *exo*–Methylencyclohexen **49** liefert, entstehen hier zwei Olefine. Dieses voneinander abweichende Verhalten kann durch die unterschiedliche Selektivität der Carbene bei der Insertion in die C–H–Bindungen sekundärer und tertiärer Kohlenstoff–Atome erklärt werden⁸¹⁾. Das Carben in **55** ist von zwei gleichberechtigten, sekundären Kohlenstoff–Atomen flankiert. Insertion in deren C–H–Bindungen führt zu den beiden Dienen **56a** und **56b**. In **52** dagegen inseriert das Carben ausschließlich in die C–H–Bindung des benachbarten tertiären Kohlenstoff–Atoms und nicht in die des sekundären⁸¹⁾.

4.3. Spektren der Propellane **8** und **9**

4.3.1. IR–Spektren

Ein besonderes Charakteristikum einiger Kleinring–Propellane ist deren sehr intensive Bande im IR–Spektrum um 600 cm^{-1} . Für die [2.1.1]– und [2.2.1]Propellane **11**²⁴⁾ und **57**^{82,83)} sind die IR–Spektren der in einer Argon–Matrix ausgefrorenen Substanzen der einzige direkte spektroskopische Nachweis. (Beide Propellane sind nicht isolierbar und müssen über ihre Folgeprodukte analysiert werden.)

Wie Abbildung 8 am Beispiel des [1.1.1]Propellans **3** zeigt, beruht diese Resonanz auf einer gemeinsamen Schwingung der beiden Brückenkopf–Atome relativ zu einer durch die drei Kohlenstoff–Atome der Methylengruppen definierten Ebene. Ladungstrennung innerhalb des Moleküls mit erhöhter Elektronendichte an den Brückenköpfen und reduzierter Dichte an den Methylengruppen bewirkt ein starkes Dipolmoment und damit die hohe Intensität dieser Propellan–Schwingung^{84,85)}.

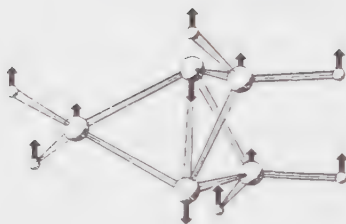


Abb. 8: "Propellan - Schwingung" (aus ⁸⁴⁾)

Die für die Propellane **58** ²⁴⁾ (515 cm^{-1}), **57** ⁸²⁾ (530 cm^{-1}), **11** ²⁴⁾ (574 cm^{-1}), **3** ²⁰⁾ (603 cm^{-1}) und **6** ^{21,57)} (595 cm^{-1}) gefundenen Wellenzahlen zeigen, daß die Resonanzfrequenz mit abnehmender Ringgröße steigt.



Während bei **3**, **6**, **11** und **57** diese Propellan - Schwingung bei weitem das stärkste Signal darstellt (relative Absorption = 1,0), ist die Resonanz des größeren Propellans **58** bereits deutlich schwächer (relative Absorption = 0,3). Für die von mir synthetisierten Propellane **8** und **9** finden sich jeweils Banden in dem erwarteten Bereich. Mit 588 und 556 cm^{-1} für **8** und 569 cm^{-1} für **9** (relative Absorptionen 0,3, 0,2 und 0,3) fügen sich diese Signale in die obige Reihe ein. Die Tendenz,

wonach die sehr intensive Bande nur ein typisches Merkmal der [n.n.1]Propellane mit $n = 1,2$ ist und die Intensität des Signals mit zunehmender Ringgröße abnimmt, setzt sich damit fort.

4.3.2. NMR – Spektren

In Tabelle 7 sind die NMR – Daten der Propellane **6**²¹⁾, **8** und **9** aufgeführt. Zum Vergleich sind die Werte der entsprechenden Grundkörper **3**^{21,57)}, **1d**¹⁹⁾ und **1b**¹⁷⁾ sowie des Diethyl – tricycloheptans **59**⁸⁶⁾ als Vertreter "normaler" Dialkyl – tricycloheptane und der Bicyclobutane **14a**⁸⁷⁾ und **25**⁸⁷⁾ mitangegeben.

Der Übergang von den Grundkörpern **3**, **1d** und **1b** zu den Propellan – Derivaten **6**, **8** und **9** führt in den ¹³C – NMR – Spektren zu einem Tieffeldshift um ca. $\Delta\delta = 10$ für die Brückenkopf – und Flanken – Kohlenstoff – Atome, der – zumindest für die Brückenköpfe – dem Unterschied Bicyclobutan **25** – Tricycloheptan **14a** entspricht. Die Signallagen der Kohlenstoff – Atome der dritten Propellan – Brücke, die mit zunehmender Ringgröße zu höherem Feld verschoben werden, bleiben von diesem Übergang unbeeinflusst. Die für **1d** und **1b** veröffentlichten Werte^{17,19)} stimmen gut mit den von mir für **8** und **9** gefundenen überein. (Für die [4.1.1]Propellane **1b** und **9** stimmt diese Aussage auch für die ¹H – NMR – Spektren.)

Eine Interpretation der Verschiebungen der Brückenkopf – und Flanken – Atome ist nicht möglich. Zwar werden die ¹³C – NMR – Resonanzen der Flanken – Atome mit steigender Ringgröße von dem extremen Wert des [1.1.1]Propellans **6** von $\delta = 86.5$ zu höherem Feld hin verschoben, die Signallagen der Brückenköpfe korrelieren damit aber ebensowenig wie die der Flankenprotonen in den ¹H – NMR – Spektren. Ein Vergleich der ¹H – und ¹³C – NMR – Daten des [4.1.1]Propellans **9** und der Vergleichs – Verbindung **59** zeigt, daß **9** den Übergang zu den "normalen" Dialkyl – tricycloheptanen darstellt.

Tab. 7: ^1H -NMR- (unten) und ^{13}C -NMR-Daten (oben) einiger Propellane und ihrer Vergleichsverbindungen (δ -Werte)

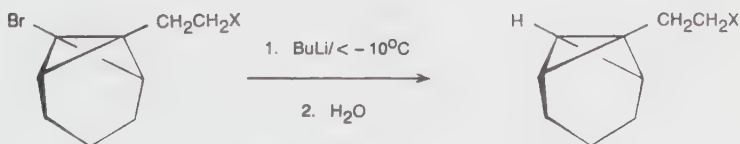
 1.2 73.8 3	 42.5 30.9 24.9 53.3 1d	 20.0 23.3 2.5 39.9 1b
 66.6 9.4 86.5 6	 41.5 31.8 35.0 63.3 8	 19.8 23.9 49.2 9
 -3 33 25	 5.9 10.3 14a	 13.6 20.6 H₃CH₂C 21.9 CH₂CH₃ 40.4 59
 1.75 3	 *very complex* 19) 1d	 0.8 und * 8 0.86 und 1.33 1b
 1.55 2.75 6	 * 07 - 2.25 2.99 8	 0.81 - * 03 * 80 - 2.00 2.18 9
 1.38 1.50 0.49 25	 1.50 2.29 14a	 0.99 1.76 H₃CH₂C CH₂CH₃ 1.90 59

5. [2.1.1]Propellan 7 – Syntheseveruche

5.1. Reaktion der Dihalogenide **38e** und **38h** mit BuLi

In Analogie zur Darstellung der Propellane **8** und **9** wurden auch hier bei der angestrebten Synthese des [2.1.1]Propellans **7** wieder das Dibromid **38e** und die Brom-chlor-Verbindung **38h** als Ausgangsmaterialien eingesetzt.

Umsetzung mit BuLi in Diethylether als Lösungsmittel bei tiefer Temperatur und wäßrige Aufarbeitung der Ansätze ohne Erwärmen liefert die beiden am Brückenkopf debromierten Halogenide **38g** und **38i**. Beide Verbindungen sind durch ihre Spektren eindeutig charakterisiert. Zur Absicherung wurde **38i** unabhängig aus dem Alkohol **38a** durch die *Appel*-Reaktion ⁷⁵⁾ dargestellt.



X = Br: **38e**

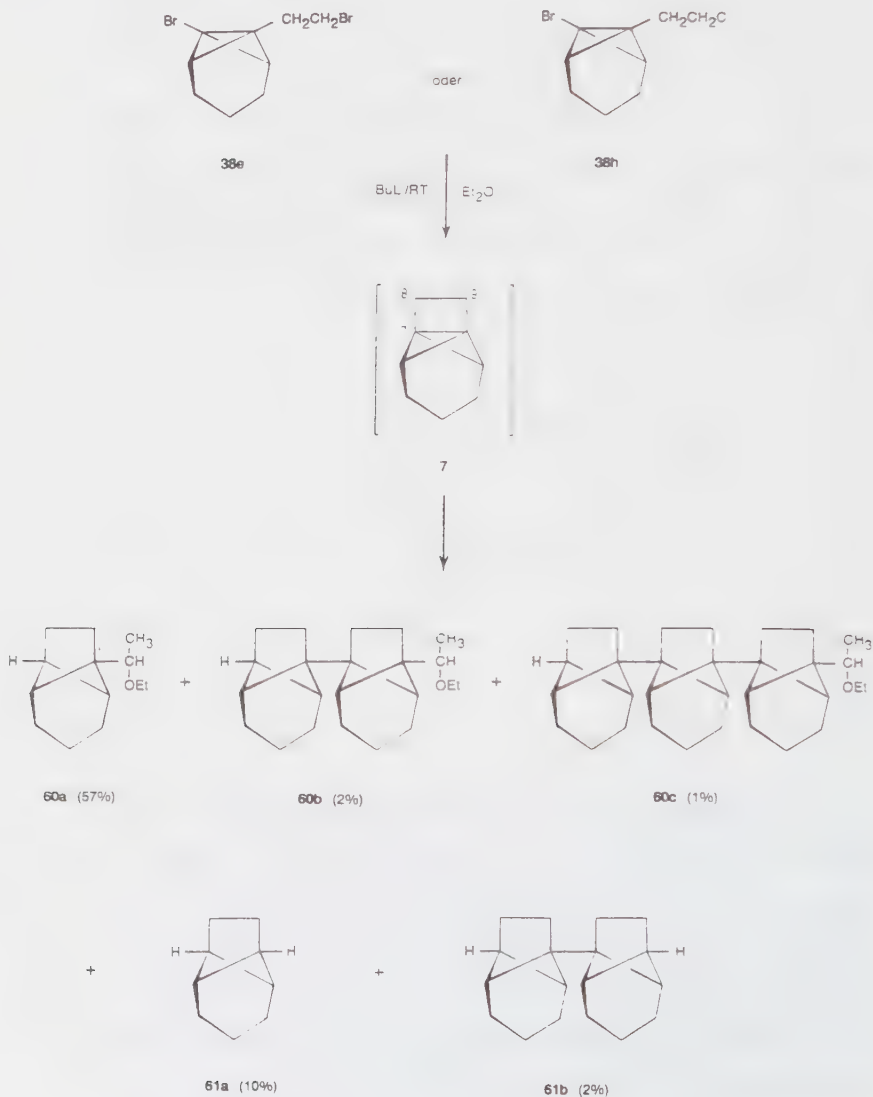
38g

X = Cl: **38h**

38i

In beiden Fällen findet offensichtlich der Metall-Halogen-Austausch selektiv am Brückenkopf-Atom C-1 statt, ohne daß es bei der tiefen Temperatur zum Ring-schluß kommt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur dagegen cyclisieren beide intermediär gebildeten Lithium-organischen Verbindungen unter Bildung der gleichen Produkte. Das Rohmaterial dieser Versuche ist ein komplexes Gemisch mehrerer Substanzen, die durch präparative Gaschromatographie getrennt wurden (siehe Schema 9).

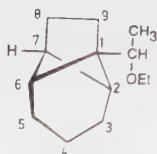
Schema 9: Produkte der Reaktion von **38e** oder **38h** mit BuLi bei RT (Die Ausbeuten sind in Klammern angegeben)



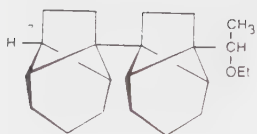
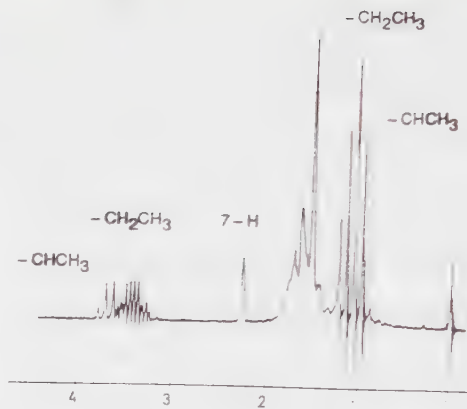
Hauptprodukt der Reaktion mit einer Ausbeute von 57% ist der Ether **60a**, der am C-1-Kohlenstoff-Atom über ein Chiralitätszentrum verfügt. Infolgedessen besitzt das Molekül keine enantiotopen Kohlenstoff-Atome mehr und ergibt damit ein 13-Linien- ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abb. 11). Im ^1H -NMR-Spektrum wird der Einfluß des Asymmetriezentrums bei der Aufspaltung der diastereotopen Methylenprotonen der Ethylgruppe zu dem Multipllett um $\delta = 3.5$ sichtbar (siehe Abb. 9). Mit aufgenommen in Abbildung 9 sind die ^1H -NMR-Spektren der in untergeordnetem Ausmaß gebildeten dimeren und trimeren Ether **60b** und **60c**. Typisch für alle drei Verbindungen ist die Resonanz des 7-H-Protons bei $\delta = 2.28$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Trimeren **60c** können die einzelnen Signale auf Grund ihrer Vielzahl mit Ausnahme einiger weniger nicht zugeordnet werden. Neben den Massenspektren muß die Charakterisierung der Ether **60b** und **60c** daher ausschließlich auf den ^1H -NMR-Spektren und deren großer Ähnlichkeit mit dem des Monomeren **60a** beruhen.

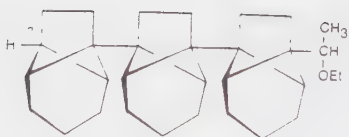
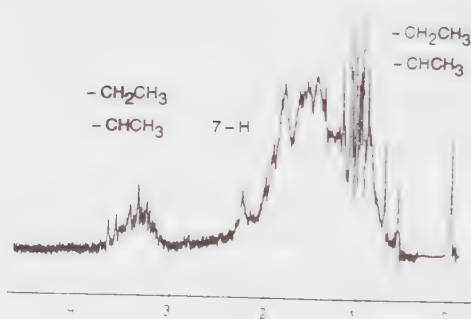
Neben den "Ether-Addukten" **60a**, **60b** und **60c** kommt es noch zur Bildung des dimeren Kohlenwasserstoffs **61b** und – höchstwahrscheinlich – des Monomeren **61a**. Während **61b** eindeutig durch seine NMR-Spektren und sein hochaufgelöstes Massenspektrum charakterisiert ist, bereitete die Isolierung und damit die Identifizierung des Monomeren **61a** Schwierigkeiten. Bei der gaschromatographische Trennung eluierte es zusammen mit anderen leichtflüchtigen Komponenten. Auch der Versuch **61a** destillativ von Verunreinigungen zu befreien gelang nicht vollständig. Diese Verunreinigungen machen eine Zuordnung der Peaks im ^{13}C -NMR-Spektrum unmöglich, so daß seine Charakterisierung allein auf dem hochaufgelösten Massenspektrum und dem ^1H -NMR-Spektrum und dessen Ähnlichkeit mit dem des Dimeren **61b** beruht. In Abbildung 10 sind die ^1H -NMR-Spektren der beiden Kohlenwasserstoffe **61a** und **61b** sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum von **61b** wiedergegeben.



60a



60b



60c

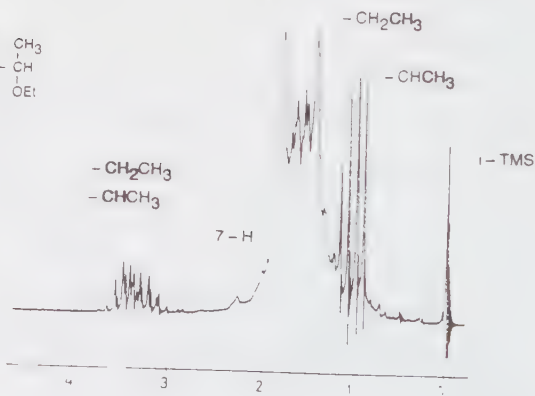


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von 60a, 60b und 60c

(in CDCl_3 für 60a und 60b, in CCl_4 für 60c)

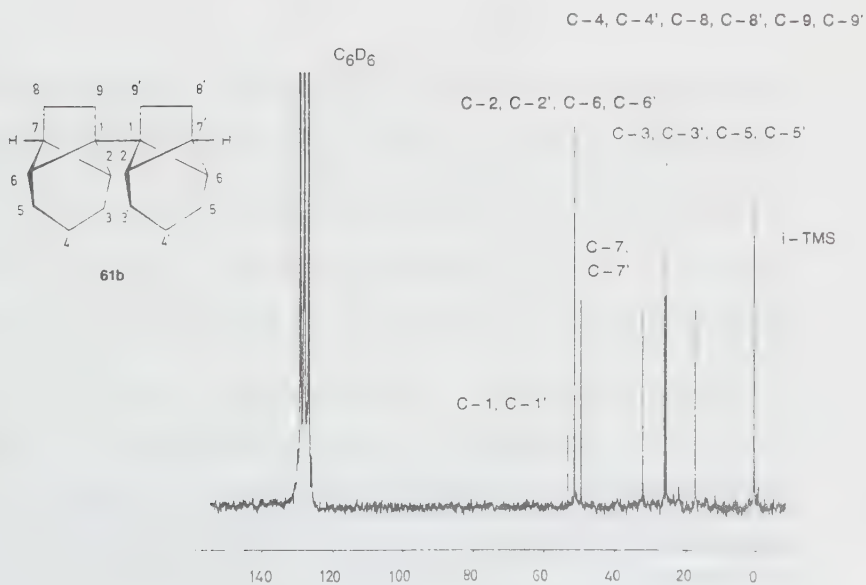
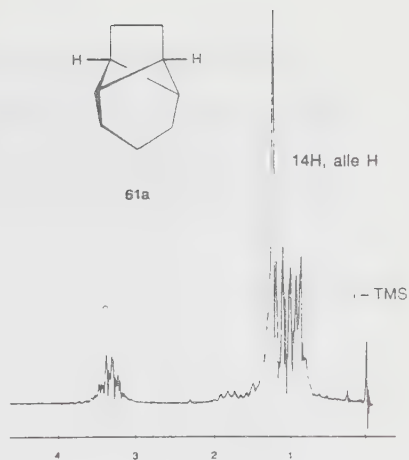
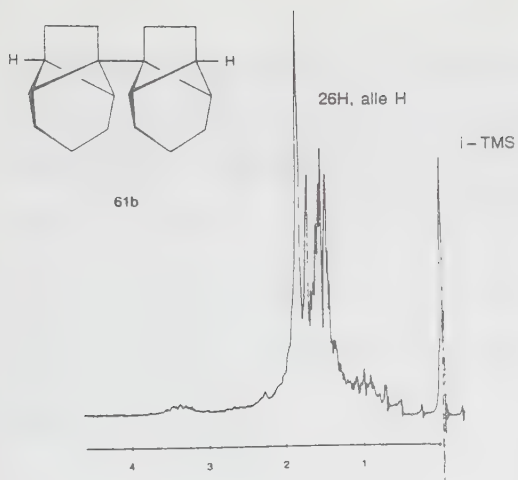


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum von **61a** und **61b** in CCl_4 und ^{13}C -NMR-Spektrum von **61b** in C_6D_6

Die Addition von Ether ist nicht auf Diethylether beschränkt. Wird THF anstelle von Diethylether als Lösungsmittel verwendet, so kommt es zur Bildung des "THF-Addukts" **62** in 50proz. Ausbeute. (Auf die Isolierung weiterer, im untergeordneten Ausmaß entstandener Verbindungen wurde verzichtet.)



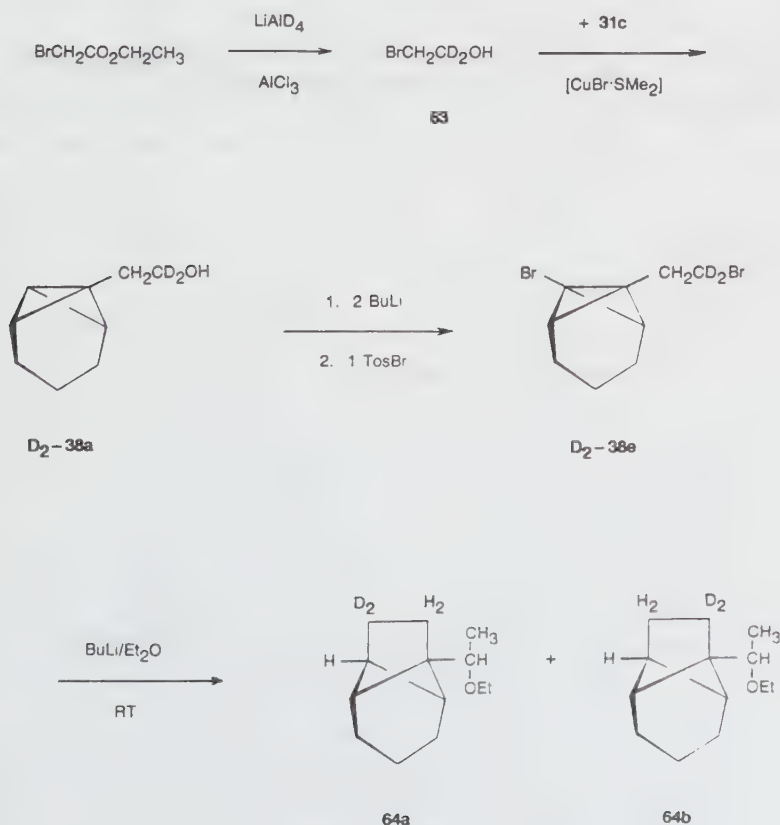
Die Isolierung des [2.1.1]Propellans **7** war nicht möglich. Versuche, **7** direkt nach seiner Bildung mit Thiophenol abzufangen, scheiterten. Reaktionsprodukt war das oben beschriebene komplexe Gemisch, das für das Auftreten des [2.1.1]Propellans **7** als kurzlebige Zwischenstufe spricht. Ohne isoliert werden zu können, reagiert das Propellan unter Addition von Ether längs der zentralen C-1-C-7-Propellan-Bindung zu dem Tricyclus **60a** (bzw. **62**) als Hauptprodukt und den weiteren Nebenprodukten ab.

Zur Bestätigung dieser Theorie – des Durchlaufens einer symmetrischen Zwischenstufe wie des [2.1.1]Propellans **7** – wurden Markierungsversuche durchgeführt. Neben der Einführung von Kohlenstoff-Isotopen in das Tricycloheptan-Gerüst ist an die Markierung der Seitenkette zu denken. Hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten: Deuterierung und – eindeutig schlechter – Methylierung. Beide Versuche wurden durchgeführt und sind in den nächsten Kapiteln beschrieben.

5.2. Deuterierungsexperimente

Die Einführung von Deuterium erfolgt im ersten Schritt der Synthesesequenz durch Reduktion von Bromessigsäureethylester mit Lithiumaluminiumdeuterid (LiAlD_4) zum Dideutero-bromalkohol **63**. Das weitere Vorgehen entspricht der Darstellung des Dihalogenisids **38e**. Auf die kupferkatalysierte Kupplung des Grignards **31c** mit dem Bromalkohol **63** zum Ethanol-Derivat **D₂-38a** folgt die Umsetzung mit zwei Äquivalenten BuLi und TosBr zum Dibromid **D₂-38e** (siehe Schema 10).

Schema 10:



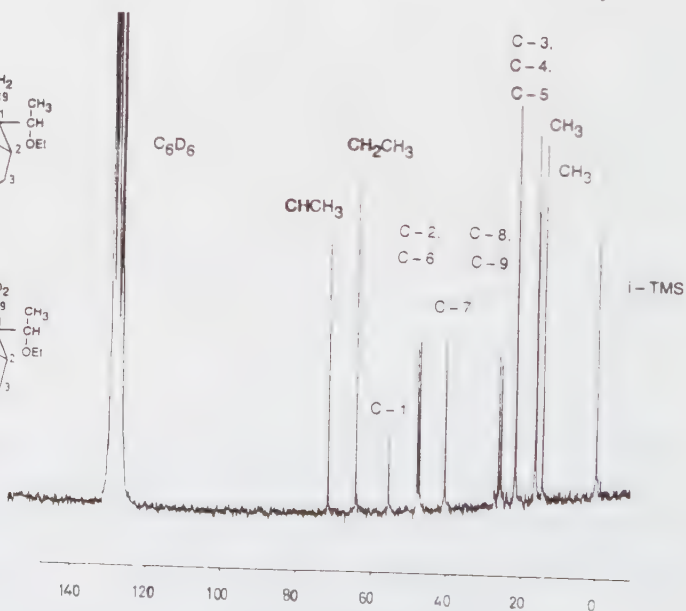
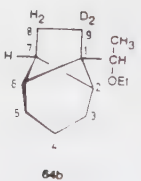
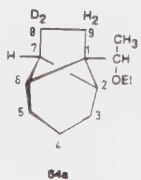
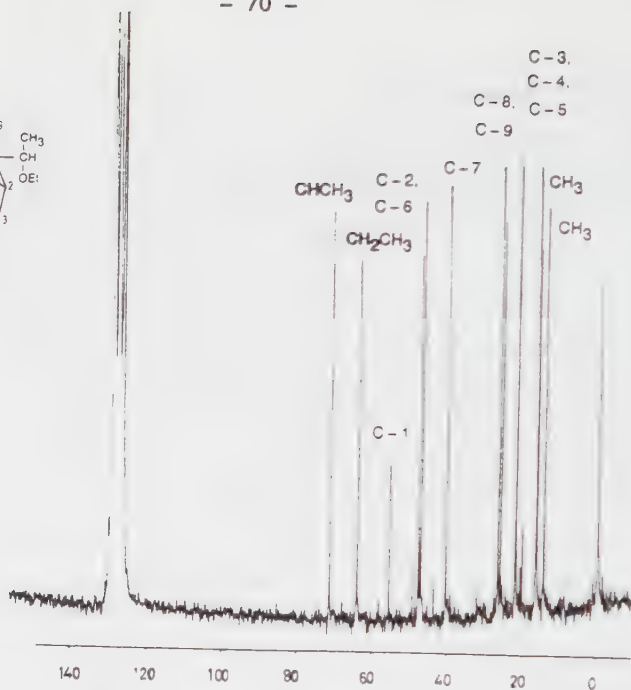
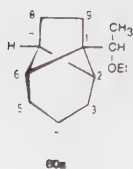


Abb. 11: ¹³C-NMR-Spektrum von 60a und 64a/64b in C₆D₆

Wird bei der sich nun anschließenden Umsetzung mit BuLi (in Ether) das [2.1.1]Propellan **7** durchlaufen, so muß die Addition des Ethers an die zentrale C-1-C-7-Bindung des Propellans gleichberechtigt von beiden Seiten aus erfolgen und zu den, durch die Markierung jetzt unterscheidbar gewordenen Addukten **64a** und **64b** führen.

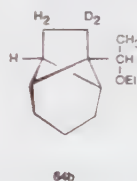
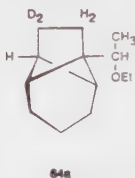
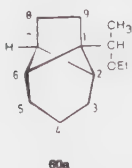
Ein Vergleich der NMR-Spektren des Addukts **60a** (vgl. Abb. 9 und 11) macht deutlich, daß für die Produkt-Analytik nur das ^{13}C -NMR-Spektrum verwendet werden kann. Die Resonanzen der Zentren C-8 und C-9 sind im ^1H -NMR-Spektrum von **60a** durch die Signale weiterer Protonen überlagert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum dagegen liefern beide Kohlenstoff-Atome getrennte Signale ($\delta = 25.69$ und 26.44). Die Verteilung der Deuterium-Atome sollte sich daher gut beobachten lassen. Mit einer Reduzierung beider Signale ist im Falle des Durchlaufens einer symmetrischen Zwischenstufe zu rechnen. Läuft dagegen die Produktbildung über eine asymmetrische Zwischenstufe ab, so wäre die ausschließliche Reduzierung eines der beiden Signale zu erwarten.

Als einzige Substanzen des Reaktionsgemischs der Umsetzung des dideuterierten Dibromids **D₂-38e** mit BuLi wurden die beiden isomeren Ether **64a** und **64b** am Gaschromatographen abgetrennt. (Auf die Isolierung weiterer Verbindungen wurde verzichtet.) Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemischs aus **64a** und **64b** ist in Abbildung 11 wiedergegeben. Der Vergleich des Spektrums des undeuterierten Addukts **60a** und des markierten Addukts **64a/64b** zeigt deutlich, daß die Resonanzen der C-8- und C-9-Kohlenstoff-Atome jeweils um die Hälfte abnehmen und gleichzeitig von intensitätsschwachen Quintetts begleitet sind. Dieses Ergebnis spricht eindeutig für das [2.1.1]Propellan als reaktive Zwischenstufe.

Daneben ist der Einfluß der beiden Deuterium-Atome auf die Verschiebungen der α - und β -ständigen Kohlenstoff-Atome C-7, C-9 und C-1, C-8 sowie C-2, C-6 zu erkennen. Für **64a** (mit Deuterium in Position C-8) werden die Resonanzen der beiden benachbarten Kohlenstoff-Atome C-7 und C-9 um $\Delta\delta = 0.21$

(für C-7) und $\Delta\delta = 0.16$ bzw. 0.18 (für C-9) gegenüber der undeuterten Verbindung zu höherem Feld verschoben. Der Hochfeldshift der α -ständigen Kohlenstoff-Atome C-1 und C-8 in **64b** (mit Deuterium in Position C-9) beträgt $\Delta\delta = 0.15$ (für C-1) und $\Delta\delta = 0.16$ bzw. 0.18 (für C-8). Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemischs aus **64a** und **64b** liefern daher die Zentren C-1 und C-7 jeweils zwei Signale mit, gegenüber den jeweils nur einfach auftretenden Peaks des undeuterten Addukts **60a**, verminderter Intensität.

Tab. 8: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Addukte **60a** und **64a/64b** sowie der Phenyl-tricycloheptane **65a** und **65b** (δ -Werte; Spektrenaufnahme in C_6D_6 (für **60a** und **64a/64b**) bzw. CDCl_3 (für **65a** und **65b**))



	C-1	C-2/C-6	C-3/C-5	C-7	C-8/C-9
60a	55.61	47.28,47.89		40.59	25.69,26.44
64a/64b	55.46,55.61	47.28,47.89		40.38,40.59	25.53,26.26
65a		41.56	20.63		
65b		41.31	20.60		

Der Einfluß der Deuterium-Markierung auf die Verschiebungen der (diasterotopen) Flankenkohlenstoff-Atome C-2 und C-6 ist bereits so gering, daß es nur mehr zur Linienverbreiterung verbunden mit Intensitätsreduzierung kommt (vgl. Abb. 11). Die genauen Daten der fraglichen Kohlenstoff-Atome sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Ein Vergleich mit den Werten von deuteriertem und nicht-deuteriertem Phenyl-tricycloheptan **65a** und **65b** macht deutlich, daß dieser Effekt nicht ungewöhnlich für cyclische Kohlenwasserstoffe ist. Auch hier kommt es bei Deuterierung zu einem Hochfeldshift um $\Delta\delta = 0.25$ in der α -Position und einem kaum registrierbaren Shift von $\Delta\delta = 0.03$ in der β -Position gegenüber der undeuterierten Verbindung ^{88,89} (vgl. Tab. 8).

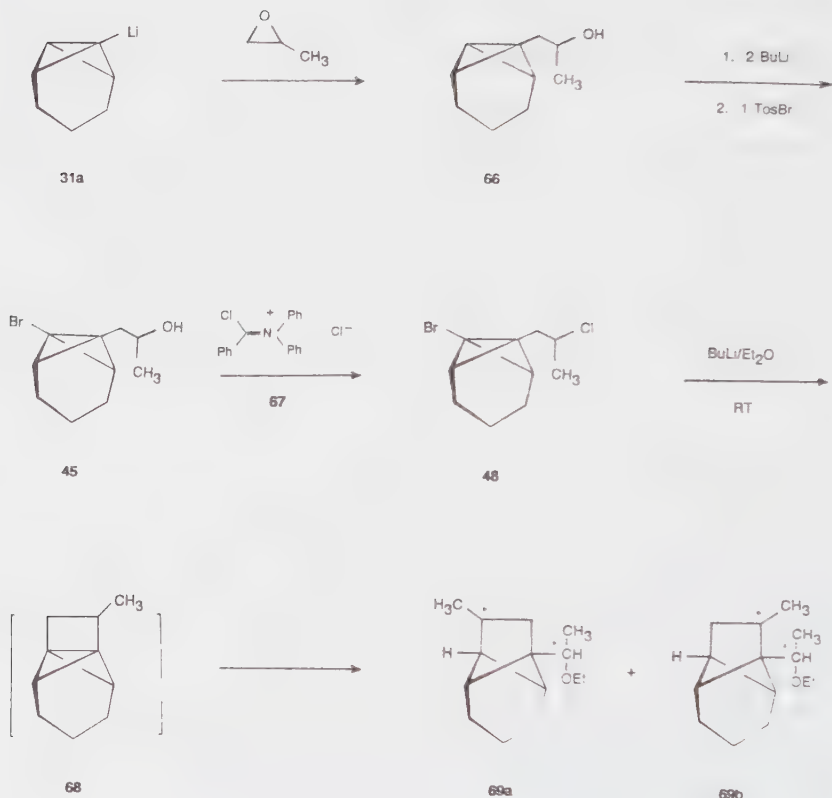
5.3. Methylierungsexperimente

Ausgangspunkt der Synthese des sekundären Dihalogenids **48** ist der von *Semmler* beschriebene Bromalkohol **45** ⁵⁷). Seine in Schema 11 skizzierte Darstellung entspricht der des unverzweigten Bromalkohols **38c** mit dem Unterschied, daß anfangs Propylenoxid anstelle von Ethylenoxid eingesetzt wird.

Im Gegensatz zur Bromierung des Ethanol-Derivats **38a** beobachtete *Semmler* hier nicht die Tosylierung der Alkoholfunktion und die folgende Bildung des Dibromids. Für die Propellan-Erzeugung muß daher die Brom-chlor-Verbindung **48** eingesetzt werden. Deren Synthese durch die bisher immer erfolgreich angewandte *Appel*-Reaktion ⁷⁵) ist nicht möglich. Das Dihalogenid **48** wird zwar gebildet, ist aber immer stark von olefinischem, nicht abzutrennendem Umlagerungsmaterial begleitet. Seine Darstellung gelingt aber durch Umsetzung des Bromalkohols **45** mit dem Iminium-Salz **67** ⁹⁰).

Mit BuLi reagiert **48** zu einem Gemisch der Ether **69a** und **69b**, die durch Addition des Lösungsmittels an das [2.1.1]Propellan **68** entstehen. Die beiden Isomeren wurden zusammen durch präparative Gaschromatographie isoliert und durch das

Schema 11:



hochaufgelöste Massenspektrum sowie die NMR-Spektren charakterisiert. Auch hier weist das Chromatogramm auf die Bildung weiterer Reaktionsprodukte hin, die aber nicht abgetrennt wurden.

Im Gegensatz zu den im vorigen Kapitel beschriebenen Deuterierungsexperimenten ist die Aussagekraft dieses Versuchs aus zwei Gründen stark eingeschränkt: Der sterische Einfluß der Methyl-Gruppe könnte die gleichberechtigte Addition des

Ethers an die zentrale Propellan-Bindung von beiden Seiten aus verhindern. Die Addukte **69a** und **69b** verfügen über je zwei Asymmetriezentren, so daß es zum Auftreten von Diastereomeren und damit zu einer Vervielfältigung der Linienanzahl in den NMR-Spektren kommen kann. Tatsächlich ist das ^{13}C -NMR-Spektrum nicht auswertbar. Die Vielzahl der Linien deutet aber auf die Bildung beider Isomere **69a** und **69b** hin. Die Bestimmung ihrer prozentualen Verteilung im Gemisch ist aber nicht möglich.

Andererseits zeigt dieser Versuch aber, daß der Ringschluß zum Propellan auch an einem sekundären Zentrum erfolgen kann.

5.4. Diskussion

5.4.1. Mechanistische Betrachtungen

Die Bildung der "Ether-Addukte" **60a-c** bzw. **62** bei der Synthese des [2.1.1]Propellans **7** war überraschend. Zwar isolierte *Wiberg* bei seinen Versuchen zur Darstellung der [2.1.1]- und [2.2.1]Propellane **11** ²⁴⁾ und **57** ⁸³⁾ unter anderem die zu **60a** analogen Ether **70** und **71**, allerdings mit 2% und 5% nur in untergeordnetem Ausmaß. Bei der Synthese der [1.1.1]- ^{21,57)} und [3.1.1]Propellane **6** und **8** konnten keine zu **60a-c** homologen Ether beobachtet werden. Die Entstehung des Addukts **60a** mit 57% als Hauptprodukt der Reaktion des Propellans **7** mit dem Lösungsmittel war daher unerwartet. Eher wurde mit dem Auftreten des typische Propellan-Isomerisierungs-Produkts **72** gerechnet. Das durch -symmetrieverbotene - Ringöffnung entstandene Dien **73** wäre, in Analogie zum Isomerisierungs-Material **75** des instabilen [2.2.2]Propellans **74** ^{83,91,92,93)}, ein weiteres mögliches Reaktionsprodukt.

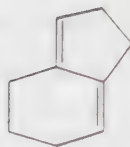
Weder **72** noch **73** konnten bei der gaschromatographischen Trennung gefunden werden, sondern nur die Addukte **60a-c** sowie die reinen Kohlenwasserstoffe **61a** und **61b**.



70



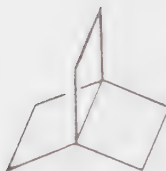
71



72



73



74



75

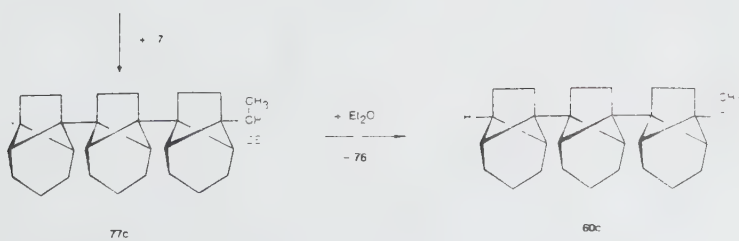
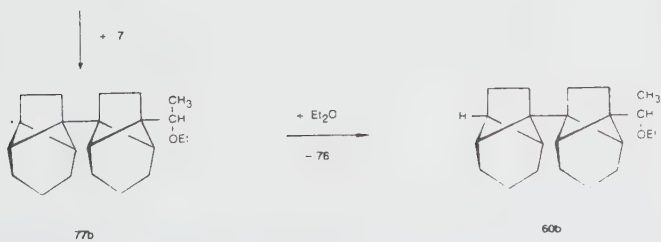
Die Bildung der "Ether-Addukte" **60a-c** läßt sich durch einen Radikalketten-Prozeß erklären. Als Starter kommen beim, die Reaktion einleitenden Metall-Halogen-Austausch auftretende Radikale ($\text{X}\cdot$) in Frage, die mit Diethylether zum Kettenträger **76** reagieren. Addition des Kettenträgers **76** an die Zentralbindung des Propellans **7** liefert das Radikal **77a**. **77a** kann sich nun, unter gleichzeitiger Neubildung des Kettenträgers **76**, durch H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel zum "Ether-Addukt" **60a** absättigen oder aber mit einem weiteren Propellan-Molekül das dimere Radikal **77b** liefern. Dieselben Reaktionswege des Radikals **77b** führen zum Dimeren **60b** oder zum trimeren Radikal **77c**, das durch H-Abstraktion das Trimere **60c** ergibt (vgl. Schema 12).

Schema 12:

Start:



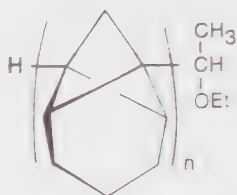
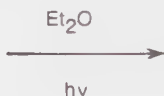
Kette:



Diese Theorie eines Radikalketten-Mechanismus wird durch folgendes Experiment gestützt: Die Bestrahlung einer Lösung des [1.1.1]Propellans **6** in Ether ergibt die, zu **60a-c** niederen homologen Addukte **78a** (13%), **78b** (12%) und **78c** (5%) ^{94,22}.



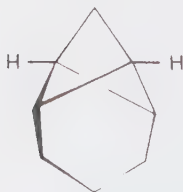
6



n	1	2	3
Nr.	78a	78b	78c

Unter den forcierten Bedingungen der Bestrahlung findet auch hier, beim normalerweise in Ether stabilen [1.1.1]Propellan **6**, die radikalische Addition des Lösungsmittels längs der zentralen Bindung statt.

Die Bildung der zu **61a** und **61b** homologen Kohlenwasserstoffe **79a** und **79b** bei diesem Versuch wird nicht beschrieben ^{94,22}. Unklar ist, ob die beiden Verbindungen tatsächlich nicht entstehen, oder aber, ob sie, da es sich sicher nur um Nebenprodukte mit sehr geringen Ausbeuten handeln sollte, nur nicht gefunden wurden.



79a

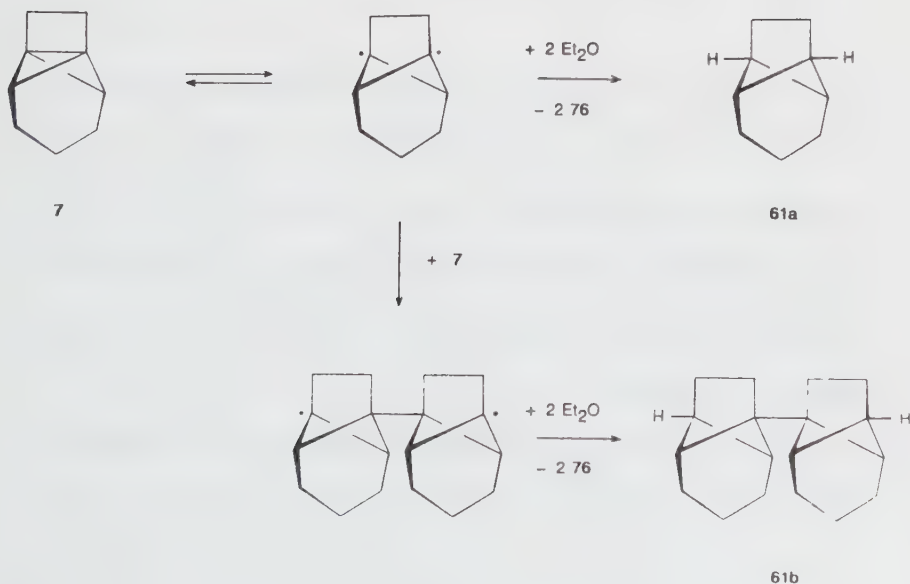


79b

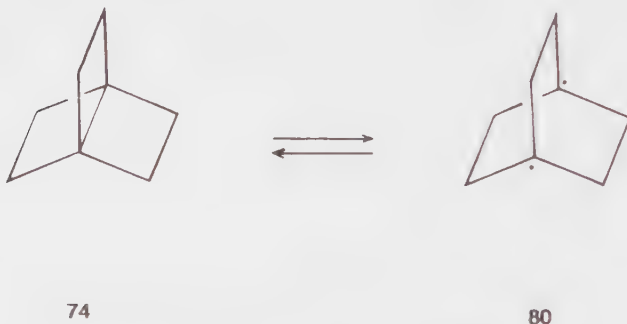
Die Vorstellung eines Radikalketten-Prozeß macht zwar zwanglos die Erzeugung der "Ether-Addukte" **60a-c** und **62** verständlich, versagt aber als Erklärung der Bildung der beiden weiteren Nebenprodukte, der reinen Kohlenwasserstoffe **61a** und **61b**.

Ein möglicher, rein hypothetischer Weg zu den beiden Verbindungen ist in Schema 13 angegeben. Das [2.1.1]Propellan **7** könnte im Gleichgewicht als Diradikal vorliegen, das sich durch zweifache H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel zum Monomeren **61a** oder, nach zwischengeschalteter Reaktion mit einem weiteren Propellan-Molekül, zum Dimeren **61b** absättigt.

Schema 13:



Grundlage dieser Überlegung sind die, von verschiedenen Autoren durchgeführten Berechnungen des [2.2.2]Propellans **74** ^{11,12,13}). Alle Arbeitsgruppen kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß für das Propellan **74** zwei Energieminima bei verschiedenen Abständen der Brückenkopf-Atome C-1 und C-4 existieren. Das zweite Minimum bei größerem C-1-C-4-Abstand entspricht dem Diradikal **80**, für das es auch experimentelle Hinweise gibt ^{91,92}).



Ursache dieses zweiten Minimums ist die, das Diradikal **80** stabilisierende through-bond-Wechselwirkung über die drei Zwei-Kohlenstoff-Brücken ⁹⁵). Nach den Rechnungen von *Stohrer* und *Hoffmann* ¹¹) sinkt mit abnehmender Anzahl der Zwei-Kohlenstoff-Brücken die through-bond-Wechselwirkung, was zu einer Vergrößerung des Abstands der Radikal-Zentren führt. Das Diradikal des [2.1.1]Propellans **7** sagen sie daher, im Gegensatz zum [2.2.2]Propellan **74**, erst bei einem sehr großen Abstand der Brückenkopf-Atome voraus, für den der Zerfall des Moleküls zu erwarten wäre.

Eine einleuchtende Erklärung für die Bildung der beiden Kohlenwasserstoffe **61a** und **61b** läßt sich damit nicht finden.

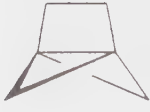
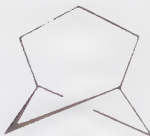
5.4.2. Thermodynamische Betrachtungen

Das nicht isolierbare [2.1.1]Propellan **7** nimmt eine Sonderstellung ein in der Reihe der [n.1.1]Propellane zwischen den zwar sehr reaktiven, aber isolierbaren [1.1.1]- und [3.1.1]Propellanen **6** und **8** und dem bereits deutlich stabileren [4.1.1]Propellan **9**. Der Vergleich der Spannungsenergien der [n.1.1]Propellane **3**, **11** und **1d** alleine macht diese Ausnahmesituation des [2.1.1]Propellans **11** (bzw. **7**) nicht verständlich. Mit **98** und **104** kcal/mol sind die Spannungsenergien der Tricyclen **3** ⁹⁶) und **11** ⁹⁶) annähernd gleich, während das [3.1.1]Propellan **1d** ⁹⁷) mit einem Wert von 70 kcal/mol bereits etwas abfällt (vgl. Tabelle 9). Erst die Berücksichtigung der Spannungsenergien der korrespondierenden Bicycloalkane **81**, **82** und **83** ^{96,98}) macht die Besonderheit des [2.1.1]Propellans **11** deutlich. Beim Übergang vom [2.1.1]Propellan **11** zum Bicyclo[2.1.1]hexan **82** – der Bildung des Ethers **60a** aus dem Propellan **7** entsprechend – wird mit 67 kcal/mol mehr als das Doppelte der Energiemenge frei, die die Erzeugung des Bicyclo[1.1.1]pentans **81** aus dem [1.1.1]Propellan **3** liefert.

In noch stärkerem Ausmaß gilt dies auch für das, in Tabelle 9 mitaufgeführte und ebenso wie **11** nicht isolierbare [2.2.1]Propellan **57** ⁹⁶). Hier ist die Differenz mit 91 kcal/mol nochmal deutlich größer als beim [2.1.1]Propellan **11**.

Die Reaktivität der Propellane wird damit durch die Spannungsenergien ihrer Folgeprodukte bestimmt. Die Energie-Differenz des Bicyclo[1.1.1]pentans **81** mit seinen drei Cyclobutan-Ringen zum Propellan **3** ist relativ gering. Innerhalb der Reihe der Bicycloalkane **81**, **82** und **84** sinkt mit steigender Anzahl der Kohlenstoff-Atome die Anzahl der Cyclobutan-Ringe (SE = 27 kcal/mol ⁹⁶) zugunsten der deutlich weniger gespannten Cyclopentan-Ringe (SE = 6 kcal/mol ⁹⁶). Parallel dazu wächst die Energie-Differenz zu den entsprechenden Propellanen und damit deren Reaktivität.

Tab. 9: Spannungsenergien (SE) einiger Propellane sowie der entsprechenden Bicycloalkane (Werte in kcal/mol)

Nr.	SE	Nr.	SE	Δ SE
 3	98 96)	 81	68 96)	30
 11	104 96)	 82	37 96)	67
 1d	70 97)	 83	34 98)	36
 57	105 96)	 84	14 96)	91

6. Zusammenfassung

- 1.) Als Vorstufen einer angestrebten Propellan-Synthese wurden unterschiedlich halogen- und schwefelsubstituierte Norpinane synthetisiert.
- 2.) Eine Überbrückung dieser Norpinane zu tricyclischen Systemen gelang nicht. In allen Fällen wurde Rückbildung des Tricycloheptan-Gerüsts beobachtet.
- 3.) Die Darstellung der Tricycloheptylalkohole **38a**, **39a** und **40a** durch kupferkatalysierte Reaktion des Grignards **31c** mit den 1- ω -Bromalkoholen ermöglichte den Einstieg in die Synthese der [n.1.1]Propellane **7**, **8** und **9**.
- 4.) Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der Tetracyclen **7**, **8** und **9** wurden aus den Alkoholen **38a**, **39a** und **40a** die Dihalogenide **38e**, **38h**, **39c**, **39d** und **40c** synthetisiert.
- 5.) Die Umsetzung des Dibromids **40c** mit BuLi lieferte das [4.1.1]Propellan **9**, das in Lösung bei RT stabil war.
- 6.) Die Umsetzung der Dihalogenide **39c** oder **39d** mit BuLi lieferte das [3.1.1]Propellan **8**. In C₆D₆ ausgefroren war **8** stabil; in Lösung bei RT aber isomerisierte es langsam zum Dien **49**.
- 7.) Die Umsetzung der Dihalogenide **38e** oder **38h** mit BuLi lieferte als Hauptprodukt das "Ether-Addukt" **60a**. Weitere Produkte der Reaktion waren die dimeren und trimeren Ether **60b** und **60c** sowie die beiden Kohlenwasserstoffe **61a** und **61b**. Das [2.1.1]Propellan **7** konnte bei diesem Versuch nicht isoliert werden. Die gebildeten Verbindungen deuten aber auf das Propellan **7** als reaktive Zwischenstufe hin. Die Erzeugung der Addukte **60a-c** lässt sich durch radikalische Addition des Ethers an die Zentralbindung des [2.1.1]Propellans **7** verständlich machen. Eine einleuchtende Erklärung für die Bildung der Kohlenwasserstoffe **61a** und **61b** konnte nicht

gefunden werden.

8.) Um die Vorstellung des [2.1.1]Propellans **7** als reaktive, nicht isolierbare Zwischenstufe zu konkretisieren wurden Deuterierungsexperimente durchgeführt. Die im deuterierten Addukt **64a/64b** gefundene Deuterium - Verteilung entspricht der, für intermediär gebildetes, deuteriertes Propellan **7** erwarteten

9.) Die Synthese der Ether **69a/69b** zeigt, daß der Ringschluß zum Propellan auch an einem sekundären Zentrum erfolgen kann.

Experimenteller Teil

I. Allgemeines

1. Physikalische Meßgeräte

^1H – Kernresonanzspektrometer: Für die Aufnahme von ^1H – NMR – Spektren wurden folgende Spektrometer verwendet: *Varian A 60*, *Varian EM 360* und *Bruker WP 80*. Die Spektren wurden gegen Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), Deuteriochloroform (CDCl_3), Deuterobenzol (C_6D_6) und Hexadeuterodimethylsulfoxid ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$). Zur ^1H – NMR – spektroskopischen Ausbeutebestimmung wurde der Probe eine abgewogene Menge Metylenchlorid, Chloroform oder Benzol zugegeben, die Flächen geeigneter Signale durch Integration ermittelt und mit der Fläche des Standards verglichen.

^{13}C – Kernresonanzspektrometer: ^{13}C – NMR – Spektren wurden auf dem Spektrometer *Bruker WP 80* aufgenommen. Die Messungen erfolgten in CDCl_3 , C_6D_6 oder $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gegen internes TMS.

Massenspektrometer, C,H – Analysen: Die Massenspektren wurden auf dem Spektrometer MS 902 (Hersteller ASI, Manchester) registriert. Die relativen Intensitäten der Bruchstücke werden in Prozent in Klammern angegeben. Der Molekülpeak wird durch M^+ gekennzeichnet.

Die C,H – Analysen wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Schmelz – und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

IR – Spektralphotometer: Die Aufnahme von IR – Spektren erfolgte mit den Spektrometern *Leitz* Modell III, *Perkin – Elmer* 125 und 325.

2. Gaschromatograph

Für die gaschromatographischen Arbeiten wurde das *Varian* Modell 40 mit Flammenionisationsdetektor (Trärgas: Stickstoff) verwendet. Die präparativen Trennungen wurden mit einer mit 20% Silicon GE SE – 30/Kieselgur gefüllten Säule durchgeführt (Säulenlänge 4m).

3. Bestrahlungsapparatur

Für die Bestrahlungen wurde eine Apparatur der Firma *Normag* mit der Quecksilberlampe TQ 150 verwendet.

4. Schichtchromatographie

Die präparative Schichtchromatographie wurde mit PSC – Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 2 mm, der Firma *Merck – Schuchart* durchgeführt.

5. Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt ⁹⁹⁾. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Reinstickstoff destilliert und aufbewahrt.

6. Allgemeine Arbeitsweise

Auf die Beschreibung von Standardapparaturen wurde weitgehend verzichtet. Alle Versuche mit feuchtigkeits – oder luftempfindlichen Substanzen (wie Alkylolithiumverbindungen) wurden unter Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Apparaturen

wurden im Vakuum oder Stickstoffstrom mit einem Bunsenbrenner oder Heißluftfön ausgeheizt. Bei sauerstoffempfindlichen Verbindungen erfolgte ihre Aufarbeitung und Reinigung ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre.

7. Herkunft der Chemikalien und Synthese wichtiger Ausgangsmaterialien

n-Butyllithium (BuLi) wurde von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, als 1.6 N Lösung in *n*-Hexan erworben. Weitere Chemikalien wurden von den Firmen Janssen, der Fluka AG und von Merck bezogen.

Etherische Suspensionen von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl-1-lithium **31a** wurden durch Umsetzung von 1.1 Äquivalenten (Äq) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan **14a** mit BuLi nach zweitägigem Rühren in Ether bei Raumtemperatur (RT) erhalten und, wenn nicht anders angegeben, als solche eingesetzt.

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan ³⁷⁾ (**14a**), 1-Chlor- ⁵⁵⁾ (**14b**), 1-Brom- ⁵⁵⁾ (**14c**), 1-Iod- ⁵⁵⁾ (**14d**), 1-Carboxymethyl- ³⁸⁾ (**14e**), 1-Methyl- ¹⁰⁰⁾ (**14f**), 1-Trimethylsilyl- ¹⁰¹⁾ (**14g**), 1,7-Dimethyl- ¹⁰⁰⁾ (**14h**), 1-Methylthio- ⁵⁵⁾ (**32a**) und 1-Phenylthio-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan ⁵⁵⁾ (**27a**), 1-(7-Brom-tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)propan-2-ol ⁵⁷⁾ (**45**), 6-*endo*-(7-*syn*-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfid)-phenylsulfid (**18a**) und 6-*endo*-(7-*anti*-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfid)-phenylsulfid (**19a**) ³¹⁾, 6-*endo*-Phenylthio-bicyclo[3.1.1]heptan ³¹⁾ (**29a**), sowie *p*-Toluolsulfonylbromid (TosBr) ¹⁰²⁾, Magnesium(II)-bromid ⁶⁹⁾ (MgBr₂), Kupfer-(I)-bromid-dimethylsulfid-Komplex ¹⁰³⁾, 3-Brompropan-1-ol und 4-Brombutan-1-ol ¹⁰⁴⁾, Oxetan ¹⁰⁵⁾, 0.1 M Dilithiumkupfertetrachlorid-Lösung ⁷⁰⁾ und N,N'-Diphenyl-chlorophenylmethyleniminium-chlorid ⁹⁰⁾ (**67**).

II. Norpinane

1. Synthese der Dihalonorpinane 20a,b,c

1.1. endo-syn-6,7-Diiodbicyclo[3.1.1]heptan (20a)

1.1.1. Darstellung in CCl₄

Diese Vorschrift soll gleichzeitig als Standardbeispiel für die Synthese von **20a** in anderen Lösungsmitteln wie Pyridin, DMSO oder Benzonitril dienen.

1.35 g (5.32 mmol) Iod wurden in 750 ml CCl₄ gelöst und mit 1.29 g (13.7 mmol) **14a** in 20 ml CCl₄ versetzt. Nach dreitägigem Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel abrotiert. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts (2.23 g, hellbraunes Öl) zeigte neben den Signalen für **20a** (50% spektroskopische Ausbeute) das Auftreten olefinischen Materials. Aus 179 mg des Rohproduktes konnten durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel Pentan/Ether = 4:1, R_f = 0.9) 67 mg an **20a** (45%) gewonnen werden.

Als Nebenprodukte traten nicht identifizierte Olefine auf, deren Bildung stark von den Reaktionsbedingungen abhing. In verdünnten Lösungen (0.002 M an **14a**, 10 Äq **14a**) entstand nur **20a**, in konzentrierteren Lösungen (0.04 M an **14a**, 1 Äq **14a**) bildete sich neben **20a** viel olefinisches Material.

1.1.2. Darstellung in Dimethylformamid (DMF) unter Zusatz von Kaliumiodid

5.00 g (19.7 mmol) Iod und 18.0 g (108 mmol) Kaliumiodid wurden in 100 ml käuflichem DMF vorgelegt. Nach fünfminütigem Rühren zum vollständigen Lösen der beiden Reagenzien wurden 1.89 g (20.1 mmol) **14a** in 20 ml DMF zugegeben und die Reaktionsmischung 12 h bei RT gerührt. Durch Zugabe von Wasser konnte **20a** ausgefällt werden (6.30 g, 92%), das aus Methanol (MeOH) umkristallisiert wurde.

Die Ausbeute an **20a** betrug 5.00 g (73%) in Form farbloser nadelförmiger Kristalle.

Schmp. 120–121 °C (aus Methanol).

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.40–1.91 (m; 2H, 3– H_2), 1.94–2.34 (m; 4H, 2– H_2 , 4– H_2), 2.52–2.83 (m; 2H, 1–H, 5–H), 4.43 (t, J = 5.6 Hz; 2H, 6–H, 7–H).

^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$): δ = 10.06 (t; C–3), 18.81 (d; C–6, C–7), 28.87 (t; C–2, C–4), 47.10 (d; C–1, C–5).

MS (70 eV): m/e = 348 (<1%, M^+), 254 (<1), 221 (45), 128 (20), 94 (50), 93 (100), 79 (70), 66 (10).

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 263.5 nm.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{I}_2$	(347.96)	Ber.	C 24.16	H 2.90
		Gef.	C 24.42	H 3.18

1.1.3. Darstellung in DMF ohne Zusatz von Kaliumiodid

1.97 g (7.76 mmol) Iod wurden in 50 ml käuflichem DMF vorgelegt und mit 750 mg (7.96 mmol) **14a** bei RT versetzt. Nach 17 h Rühren bei RT wurde alkalisch aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde bei $\text{RT}/10^{-1}$ Torr abgezogen. Es verblieben 1.00 g gelbe Kristalle, nach dem ^1H -NMR-Spektrum fast reines **20a** (37%). Dieses Rohprodukt wurde aus 15 ml MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 510 mg, 19%.

1.1.4. Umsetzung von **20a** mit Lithiumbromid

425 mg (1.22 mmol) **20a** wurden in 50 ml käuflichem DMF mit 1.08 g (12.4 mmol) Lithiumbromid 43 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Ether/Wasser aufgearbeitet. Nach Einrotieren des Ethers und Abziehen des DMF bei $\text{RT}/10^{-1}$ Torr verblieben 330 mg hellbrauner Feststoff. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Rohproduktes zeigte ausschließlich Signale von **20a** und gab keine Hinweise für das Auftreten von **20c**.

Ausbeute: 330 mg, 78%; ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeute: 75%.

1.2. endo-6-Chlor-syn-7-iodbicyclo[3.1.1]heptan (20b)

1.2.1. Darstellung in DMF unter Zusatz von Lithiumchlorid

10.0 g (39.4 mmol) Iod und 17.0 g (400 mmol) Lithiumchlorid wurden in 300 ml käuflichem DMF gelöst (30 min Rühren bei RT) und mit 3.70 g (39.3 mmol) **14a** in wenig DMF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend alkalisch aufgearbeitet. Überschüssiges DMF wurde bei $RT/10^{-1}$ Torr abgezogen. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Rohproduktes zeigte eine Mischung aus **20a** und **20b** im Verhältnis 1 : 3. Die anschließende Kugelrohrdestillation des Rohproduktes bei 10^{-1} Torr lieferte drei Fraktionen.

1.Fraktion bis 40°C : 190 mg **20b**.

2.Fraktion $40-50^\circ\text{C}$: 4.36 g **20b**.

3.Fraktion $50-60^\circ\text{C}$: 470 mg einer Mischung aus **20a** und **20b** im Verhältnis 1.0 : 1.7.

Rückstand: **20a** und **20b** in Verhältnis 1 : 1.

Ausbeute an **20b**: 4.55 g, 45%, farbloser Feststoff.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.35–1.86 (m; 2H, 3-H₂), 1.86–2.48 (m; 4H, 2-H₂, 4-H₂), 2.58–2.91 (m; 2H, 1-H, 5-H), 4.11–4.39 (m; 2H, 6-H, 7-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 11.12 (t; C-3), 24.05 (d; C-7), 25.47 (t; C-2, C-4), 46.92 (d; C-1, C-5), 51.07 (d; C-6).

MS (70 eV): m/e = 258/256 (10%, M^+), 221 (33), 131/129 (33), 94 (47), 93 (100), 91 (47), 79 (80), 77 (58), 65 (20).

$\text{C}_7\text{H}_{10}^{35}\text{ClI}$ Ber. 255.95145 Gef. 255 950 (massenspektrometr.)

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClI}$ (256.51) Ber. C 32.78 H 3.93

Gef. C 33.09 H 4.04

IR (KBr): 2957, 2860, 1461, 1380, 1287, 844, 822, 626 cm^{-1} .

1.2.2. Darstellung in CCl_4 unter Zusatz von tetra-*n*-Butylammonium-chlorid

$((n\text{-Bu})_4\text{NCl})$

3.00 g (10.8 mmol) $(n\text{-Bu})_4\text{NCl}$ und 508 mg (5.40 mmol) **14a** wurden in 15 ml CCl_4 vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 1.37 g (5.40 mmol) Iod in 100 ml CCl_4 versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde über Nacht gerührt und alkalisch aufgearbeitet. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte eine Mischung aus **20a** und **20b** im Verhältnis 1.0 : 1.5. Aus dem Rohprodukt konnte bei 25 $^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr reines **20b** abdestilliert werden, dessen ^1H -NMR-Spektrum identisch ist mit dem, des in DMF gewonnen Produktes.

1.3. endo-6-Brom-syn-7-iod[3.1.1]bicycloheptan (**20c**)

1.3.1. Darstellung in DMF unter Zusatz von Lithiumbromid

13.7 g (158 mmol) Lithiumbromid und 3.90 g (15.4 mmol) Iod wurden in 300 ml DMF gelöst und unter Eiskühlung mit 1.45 g (15.4 mmol) **14a** versetzt und vier Tage bei RT gerührt. Nach alkalischer Aufarbeitung und gründlichem Waschen der organischen Phase mit Wasser verblieben 3.94 g hellbrauner Feststoff. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ließ sich das Verhältnis von **20a** zu **20c** zu 1 : 2 bestimmen. Kugelrohrdestillation dieses Rohproduktes bei 10^{-1} Torr lieferte 3 Fraktionen:

1. Fraktion bis 72 $^\circ\text{C}$, 55 mg, **20c**.
2. Fraktion 72–80 $^\circ\text{C}$, 1.46 g schwach rosa Feststoff, **20c**
3. Fraktion 80–90 $^\circ\text{C}$, 1.10 g farbloser Feststoff, **20a** und **20c** im Verhältnis 1.0 :
- 2.4.

Rückstand 267 mg gelber Feststoff, **20a** und **20c** im Verhältnis 2.3 : 1.0.

Ausbeute: 22% an **20c**

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.39–1.87 (m; 2H, 3-H₂), 1.93–2.42 (m; 4H, 2-H₂, 4-H₂), 2.53–2.90 (m; 2H, 1-H, 5-H), 4.31 und 4.38 (2 t, J = 6.0 Hz und 5.6 Hz; 2H, 6-H, 7-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 10.78 (t, C-3); 22.41 (d; C-7), 26.84 (t; C-2, C-4), 42.22 (d; C-6), 47.10 (d; C-1, C-5).

MS (70 eV): m/e = 302/300 (<1%, M^+), 221 (30), 175/173 (7), 128 (13), 94 (44), 93 (100), 79 (70), 77 (44), 65 (15), 39 (37).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{BrI}$	(300.97)	Ber.	C 27.94	H 3.35
		Gef.	C 28.13	H 3.34

1.3.2. Darstellung in CCl_4 unter Zusatz von tetra-*n*-Butylammoniumbromid

$((n\text{-Bu})_4\text{NBr})$

1.57 g (6.19 mmol) Jod und 3.99 g (12.4 mmol) $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ wurden in 50 ml CCl_4 gelöst und mit 588 mg (6.24 mmol) **14a** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 32 h bei RT gerührt und anschließend alkalisch aufgearbeitet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels verblieben 1.88 g gelber Feststoff, nach dem ^1H -NMR-Spektrum eine 1 : 1-Mischung aus **20a** und **20c**.

2. Iod-Addition an Tricycloheptylderivate **14x**

2.1. *exo*-6-Chlor-*syn,syn*-6,7-diiodbicyclo[3.1.1]heptan (**20d**) und

endo-6-Chlor-*anti*-6-*syn*-7-diiodbicyclo[3.1.1]heptan (**21d**)

Zu 1.01 g (3.98 mmol) Iod, gelöst in 50 ml CCl_4 , wurden innerhalb von 5 min bei RT 510 mg (3.97 mmol) **14b** in wenig CCl_4 zugegeben. Die tiefrote Lösung wurde 24 h bei RT gerührt und anschließend mit Natronlauge aufgearbeitet. Umkristallisation des durch Einrotieren gewonnenen Rohmaterials, eines Isomerengemisches im Verhältnis 1.0 : 1.3, aus Pentan/Ether (1:1) ergab 525 mg der Isomeren im Verhältnis 1 : 3. Eine Zuordnung der Konfiguration am C-6 war nicht möglich. Aus der eingeeengten Mutterlauge konnten durch Kristallisation aus MeOH weitere 900 mg der Isomeren im Verhältnis 1.5 : 1.0 isoliert werden. Die Gesamtausbeute an **20d** und **21d** betrug somit 1.43 g (94%) in Form hellbrauner Kristalle. (Für die

Analytik wurde das aus Pentan/Ether gewonnene Material verwendet.)

Analoge Durchführung mit käuflichem DMF (80 ml) als Lösungsmittel, 972 mg (7.56 mmol) **14b**, 12.4 g (74.7 mmol) Kaliumiodid und 1.93 g (7.60 mmol) Iod lieferte 1.59 g (55%) rotbraunes Öl. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Rohproduktes zeigte eindeutig, daß nur eins der beiden Isomeren **20d** oder **21d** entstanden war. Eine Zuordnung kann aber nicht erfolgen. Aus 20 ml MeOH konnten 390 mg (14%) hellbraune Kristalle gewonnen werden.

Daten des Isomerengemisches aus **20d** und **21d**:

Schmp. 47 °C (aus Pentan/Ether 1:1).

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.42–2.74 (m; 12H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **20d** und **21d**), 3.03 (mc; 4H, 1-H, 5-H von **20d** und **21d**), 5.00 und 5.13 (2 t, J = 5.8 Hz; 2H, 7-H von **20d** und **21d**).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 9.15 und 10.51 (2 t; C-3 von **20d** und **21d**), 17.54 und 24.44 (2 d; C-7 von **20d** und **21d**), 28.14 und 33.44 (2 t; C-2, C-4 von **20d** und **21d**), 39.65 und 46.16 (2 s; C-6 von **20d** und **21d**), 58.73 und 59.94 (2 d; C-1, C-5 von **20d** und **21d**).

MS (20 eV): m/e = 383/381 (<1%, M⁺), 257/255 (46), 220 (5), 130/128 (100), 129/127 (40), 113 (18), 93 (95), 91 (55), 79 (36), 77 (46), 65 (14).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ClI}_2$ (382.40) Ber. C 21.99 H 2.37

Gef. C 22.18 H 2.46

Daten des reinen Isomeren **20d** oder **21d**:

Schmp. 75–77 °C (aus MeOH).

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.41–1.91 (m; 2H, 3-H₂), 2.22–2.58 (m; 4H, 2-H₂, 4-H₂), 3.05 (mc; 2H, 1-H, 5-H), 5.15 (t, J = 5.8 Hz; 2H, 7-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 9.15 (t; C-3), 17.54 (d; C-7), 33.44 (t; C-2, C-4), 46.16 (s; C-6), 58.73 (d; C-1, C-5).

2.2. *exo*-6-Brom-*syn,syn*-6,7-diiodbicyclo[3.1.1]heptan (**20e**)

und *endo*-6-Brom-*anti*-6-*syn*-7-diiodbicyclo[3.1.1]heptan (**21e**)

Die Durchführung der Reaktion erfolgte, wie unter 2.1. beschrieben, mit 745 mg (2.94 mmol) Iod, gelöst in 50 ml CCl₄, und 508 mg (2.94 mmol) **14c**. Umkristallisation des durch Einrotieren gewonnenen Rohmaterials, eines 1:1 Isomerengemisches, aus Pentan/Ether (1:1) ergab 310 mg der Isomeren im Verhältnis 1.0 : 1.2. Eine Zuordnung der Konfiguration am C-6 war nicht möglich. Aus der eingeeengten Mutterlauge konnten durch Kristallisation aus MeOH weitere 300 mg der Isomeren im Verhältnis 2.5 : 1.0 isoliert werden, so daß die Gesamtausbeute 610 mg (49%) betrug. (Für die Analytik wurde das aus Pentan/Ether gewonnene Isomerengemisch verwendet.)

Daten des Isomerengemisches aus **20e** und **21e**:

Schmp. 71–72 °C (aus Pentan/Ether 1:1).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.47–2.84 (m; 12H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **20e** und **21e**), 3.09 (mc; 4H, 1-H, 5-H von **20e** und **21e**), 5.01–5.36 (m; 2H, 7-H von **20e** und **21e**).

¹³C-NMR CDCl₃): δ = 9.03 und 9.97 (2 t; C-3 von **20e** und **21e**), 17.23 und 22.17 (2 d; C-7 von **20e** und **21e**), 24.14 und 29.02 (2 s; C-6 von **20e** und **21e**), 29.71 und 33.32 (2 t; C-2, C-4 von **20e** und **21e**), 59.03 und 60.03 (2 d; C-1, C-5 von **20e** und **21e**).

MS (20 eV): m/e = 428/426 (1%, M⁺), 301/299 (80), 220 (<1), 174/172 (87), 93 (100), 91 (60), 77 (50), 65 (20).

IR (KBr): 2954, 2922, 1456, 1430, 1284, 1192, 1044, 841, 757, 649 cm⁻¹.

C ₇ H ₉ BrI ₂	(426.86)	Ber.	C 19.70	H 2.13
		Gef.	C 19.58	H 2.12

2.3. *exo*-6-*endo*,*syn*-6,7-Triiodbicyclo[3.1.1]heptan (**20f**)

Die Durchführung der Reaktion, wie unter 2.1. beschrieben, mit 585 mg (2.31 mmol) Iod, gelöst in 50 ml CCl₄, und 500 mg (2.27 mmol) **14d** ergab, nach Umkristallisation aus Pentan/Ether, 600 mg (56%) gelbe Kristalle.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.45–2.79 (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.06 (mc; 2H, 1-H, 5-H), 5.20–5.47 (m; 1H, 7-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -8.09 (s; C-6), 8.78 (t; C-3), 16.51 (d; C-7), 32.26 (t; C-2, C-4), 59.55 (d; C-1, C-5).

MS (18eV): m/e = 474 (<1%, M⁺), 348 (10), 238 (10), 221 (40), 220 (30), 219 (30), 153 (15), 128 (30), 94 (30), 93 (100), 91 (35), 81 (20).

C₇H₉I₃ Ber. 473.78349 Gef. 473.795 (massenspektrometr.)

C ₇ H ₉ I ₃	(473.85)	Ber.	C 17.74	H 1.92
		Gef.	C 18.58	H 2.14

2.4. 6-*endo*-7-*syn*-Diiodbicyclo[3.1.1]heptan-6-*anti*-carbonsäure-methyl-ester (**20g**) und

6-*exo*-7-*syn*-diiodbicyclo[3.1.1]heptan-6-*syn*-carbonsäure-methylester (**21g**)

2.50 g (9.85 mmol) Iod wurden in 500 ml CCl₄ vorgelegt und mit 1.50 g (9.86 mmol) **14e** in 50 ml CCl₄ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 d auf 80 °C erhitzt. Nach alkalischer Aufarbeitung verblieben 3.10 g (78%) eines Isomerengemisches im Verhältnis 1 : 3. Durch Kristallisation aus Pentan konnte eins der Isomeren rein erhalten werden.

Daten des Isomerengemisches aus **20g** und **21g**:

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.17–1.85 (m; 4H, 3-H₂ von **20g** und **21g**), 2.17–2.49 (m; 8H, 2-H₂, 4-H₂ von **20g** und **21g**), 2.67–2.86 (m; 2H, 1-H, 5-H von **20g** oder **21g**), 2.89–3.14 (m; 2H, 1-H, 5-H von **20g** oder **21g**), 3.74 (s; 6H, -OCH₃ von **20g** und **21g**), 4.31 (t, J = 5.6 Hz; 1H, 7-H von **20g** oder **21g**), 5.37 (t, J = 5.4 Hz; 1H, 7-H von **20g** oder **21g**).

MS (70eV): m/e = 406 (<1%, M^+), 375 (<1), 279 (47), 254 (27), 152 (100), 151 (33), 93 (90), 91 (93), 77 (57), 65 (23), 39 (39).

Daten des reinen Isomeren **20g** oder **21g**:

Schmp. 58 °C (aus Pentan).

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.42–1.90 (m; 2H, 3-H₂), 2.15–2.49 (m; 4H, 2-H₂, 4-H₂), 2.88–3.09 (m; 2H, 1-H, 5-H), 3.74 (s; 3H, -OCH₃), 4.31 (t, J = 5.6 Hz 1H, 7-H).

^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$): δ = 9.69 (t; C-3), 14.90 (d; C-7), 30.83 (t; C-2, C-4), 35.95 (s; C-6), 49.55 (d; C-1, C-5), 53.01 (q; -OCH₃), 171.89 (s; -CO₂CH₃).

IR (KBr): 2984, 2975, 2964, 1711, 1441, 1270, 1200 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{I}_2\text{O}_2$	(405.99)	Ber.	C 26.63	H 2.98
		Gef.	C 26.84	H 3.15

2.5. Umsetzung von **14f** mit Iod

300 mg (2.77 mmol) **14f** und 705 mg (2.77 mmol) Iod wurden 24 h bei RT in 100 ml CCl_4 gerührt und anschließend alkalisch aufgearbeitet. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes gibt keine Hinweise auf gebildete Norpinan-Derivate, sondern zeigt ausschließlich Signale olefinischer Isomerisierungsprodukte.

2.6. Umsetzung von **14g** mit Iod

Ein Gemisch aus 500 mg (3.00 mmol) **14g** und 763 mg (3.00 mmol) Iod in 150 ml CCl_4 wurde 2 d auf 80 °C erhitzt und dann alkalisch aufgearbeitet. Man fand das unter 2.5. beschriebene Ergebnis.

2.7. Umsetzung von 14h mit Iod

Ein Gemisch aus 500 mg (4.09 mmol) **14h** und 1.04 g (4.09 mmol) Iod in 100 ml CCl_4 wurde 2 d bei RT gerührt und dann alkalisch aufgearbeitet. Man fand das unter 2.5. beschriebene Ergebnis.

2.8. Synthese von 2-Trimethylsilyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**14i**)

und seine Umsetzung mit Iod

2.8.1. Synthese von 14i

2.8.1.1. 3-Trimethylsilylcyclohex-1-en

Von 400 ml (640 mmol) einer BuLi-Hexan-Lösung wurden bei 12 Torr das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 220 ml (2.17 mmol) Cyclohexen, das gleichzeitig als Reaktand und Lösungsmittel dient, aufgenommen. Nach der Zugabe von 68.0 g (606 mmol) Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) unter Eiskühlung wurde die entstandene hellbraune Suspension 3 d bei RT gerührt. Anschließend wurden langsam unter Eiskühlung 85.0 ml (670 mmol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Nach 1 h Rühren bei RT wurde der Ansatz vorsichtig unter Eiskühlung wässrig aufgearbeitet und nach Trocknen über Magnesiumsulfat das Lösungsmittel abrotiert. Die Destillation des verbliebenen Rückstandes bei 45–65 °C/12 Torr lieferte 59.2 g (60%) 3-Trimethylsilylcyclohex-1-en als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.00 (s; 9H, -SiMe₃), 1.22–2.10 (m; 7H, 3-H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 5.56 (s; 2H, 1-H, 2-H).

(Die angegebenen Verschiebungen sind auf die interne Trimethylsilylgruppe mit δ = 0.00 bezogen.)

MS (70eV): m/e = 154 (28%, M^+), 139 (17), 75 (20), 74 (14), 73 (100), 59 (28).

2.8.1.2. 7,7 – Dibrom – 2 – trimethylsilyl – bicyclo[4.1.0]heptan]

In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 62.9 g (408 mmol) 3-Trimethylsilylcyclohex-1-en und 52.9 g (471 mmol) KO-*t*-Bu in 140 ml niedrig siedendem Petrolether vorgelegt. Unter Eiskühlung und heftigem Rühren tropfte man 42.0 ml (480 mmol) Bromoform in 20 ml niedrig siedendem Petrolether langsam zu. Nach 4 h Rühren bei RT wurde wäßrig aufgearbeitet, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Destillation des Rückstands bei 70–90 °C/10⁻³ Torr lieferte 77.0 g (58%) 7,7-Dibrom – 2 – trimethylsilyl – bicyclo[4.1.0]heptan als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.00 (s; 9H, –SiMe₃), 1.06–1.84 (m; 9H, 1-H, 2-H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 6-H).

(Die angegebenen Verschiebungen sind auf die interne Trimethylsilylgruppe mit δ = 0.00 bezogen.)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –3.39 (q; –SiMe₃), 20.08, 20.63 und 21.38 (3 t und d; C-2, C-3, C-4, C-5), 26.99 und 29.65 (2 d; C-1, C-6), 42.25 (s; C-7).

MS (70eV): m/e = 328/326/324 (<1%, M⁺), 254/252/250(<1), 174/172 (4), 93 (53), 91 (19), 77 (17), 73 (100), 59 (6).

2.8.1.3. 2 – Trimethylsilyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (14i)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer und Trockeneiskühler wurden 3.00 g (432 mmol) frisch geschnittenes Lithium in 100 ml Ether vorgelegt. Hierzu wurden 12.0 ml (219 mmol) Methylbromid in dem Maße einkondensiert, daß das Reaktionsgemisch ständig leicht unter Rückfluß siedete. Nach abgeschlossener Reaktion wurden zu der entstandenen etherischen Methyllithium-Lösung langsam 41.0 g (126 mmol) 7,7-Dibrom – 2 – trimethylsilyl – bicyclo[4.1.0]heptan in 50 ml Ether bei RT zugetropft und der Ansatz über Nacht gerührt. Destillation des nach wäßriger Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukts lieferte bei 84–89 °C/18 Torr 14.1 g (67%) **14i** als farblose, ölige Flüssigkeit.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.00 (s; 9H, $-\text{SiMe}_3$), 1.18–1.49 (m; 8H, 1-H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 7-H), 2.58 (mc; 1H, 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = -3.54 (q; $-\text{SiMe}_3$), 8.34 (d; C-1, C-7), 20.42, 21.51 und 21.57 (3 t; C-3, C-4, C-5), 40.84 (s; C-2), 44.35 (d; C-6).

MS (70eV): m/e = 166 (5%, M^+), 151 (8), 123 (5), 121 (6), 92 (8), 73 (100), 59 (15).

IR (Film): 2955, 2932, 2857, 1248, 1049, 837, 724 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Si}$	(166.3)	Ber.	C 72.21	H 10.91
		Gef.	C 72.26	H 10.80

2.8.2. *endo,syn*-6,7-Diod-1-trimethylsilylbicyclo[3.1.1]heptan (**20h**)

Zu 2.88 g (17.3 mmol) **14i** in 60 ml Dimethylformamid wurden unter Eiskühlung 5.17 g (20.4 mmol) Iod und 18.8 g (113 mmol) Kaliumiodid gegeben. Nach 12 h Rühren bei RT wurde alkalisch aufgearbeitet. Umkristallisation des Rohprodukts aus Methanol lieferte 3.59 g (49%) **20h** in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle.

Schmp. 57 °C (aus Methanol).

^1H -NMR (CCl_4): δ = 0.06 (s; 9H, $-\text{SiMe}_3$), 1.39–1.90 (m; 2H, 3-H₂), 1.94–2.32 (m; 4H, 2-H₂, 4-H₂), 2.59–2.85 (m; 1H, 5-H), 4.36 (d, J = 5.6 Hz; 2H, 6-H, 7-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = -3.93 (q; $-\text{SiMe}_3$), 10.40 (t; C-3), 21.72 (d; C-6, C-7), 29.66 und 30.66 (2 t; C-2, C-4), 46.23 (s; C-1), 48.38 (d; C-5).

MS (20eV): m/e = 420 (5%, M^+), 293 (17), 166 (12), 151 (10), 128 (10), 93 (80), 73 (100).

IR (KBr): 2951, 2921, 1441, 1254, 1179, 852 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{I}_2\text{Si}$	(420.1)	Ber.	C 28.59	H 4.32
		Gef.	C 28.76	H 4.35

3. Reaktionen der Halogenornorpinane

3.1. Allgemeine Arbeitsmethodik

Die Umsetzungen von **20a**, **20b**, **20c**, **20d/21d**, **20e/21e** und **20g/21g** mit den unten angegebenen Reagenzien erfolgten in Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylether (Ether – Et₂O) bei Temperaturen zwischen –78 bis +80 °C. Der Reaktionsansatz wurde wäbrig aufgearbeitet, bei THF als Lösungsmittel die organische Phase noch mehrmals mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel nach Trocknen über Magnesiumsulfat vorsichtig über eine 6-cm – Vigreux – Kolonne abdestilliert. Wenn nicht anders angegeben, wurde dieses Rohprodukt nicht weiter bearbeitet, sondern die Ausbeute spektroskopisch bestimmt.

Bei den Umsetzungen mit Natriumcyanid (NaCN) wurde entstandenes **14a** direkt aus dem Reaktionsansatz bei 12 Torr und einer Badtemperatur bis zu 60 °C in eine auf –78 °C gekühlte Falle destilliert. Die Destillationsrückstände wurden mit Ether verdünnt, einmal mit 2 N Natronlauge und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abrotieren des Lösungsmittels verblieb nicht abreagiertes Ausgangsmaterial. Eine analoge Aufarbeitung wurde für die Gewinnung von **14e** verwendet.

Alle Ausbeuten, mit Ausnahme der von **14e**, wurden ¹H – NMR – spektroskopisch bestimmt. Die Identifizierung der Produkte erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch die ¹H – NMR – Spektren und Vergleich mit denen authentischer Proben.

3.2.1. Umsetzung von 20a mit BuLi

12.8 mmol BuLi in 10 ml Ether wurden bei –70 °C vorgelegt und mit 2.30 g (6.61 mmol) **20a** in 20 ml Ether versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3.5 h unter langsamem Erwärmen auf –10 °C gerührt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlages beobachtet wurde. Die Destillation des Rohprodukt über eine Einboden – Vigreux – Kolonne ergab 4.86 mmol **14a** (74%) neben 2.69 mmol Butyliodid

(*n*-Bul) (41%). Im Destillationsrückstand verblieben 0.42 mmol **14a** (6%) und 0.89 mmol *n*-Bul (14%). Die Gesamtausbeute an **14a** betrug damit 5.28 mmol (80%), die an *n*-Bul 3.58 mmol (54%).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.24 (s br; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.50 (t, J = 3.2 Hz; 2H, 1-H, 7-H), 2.29 (mc; 2H, 2-H, 6-H).

MS (70eV): m/e = 184 (28%, M⁺ von *n*-Bul), 94 (33%, M⁺ von **14a**).

3.2.2. Umsetzung von **20a** mit *t*-BuLi

Zu einer Lösung von 2.17 g (6.23 mmol) **20a** in 25 ml Pentan und 15 ml Ether wurden bei -40 °C 31.5 ml einer frisch titrierten⁰⁰⁰, 1.45 M Lösung von *t*-BuLi (45.7 mmol) in Pentan langsam zugetropft, wobei es sofort zur Bildung einer farblosen Suspension kam, und die Reaktionsmischung eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, bevor sie mit Methanol aufgearbeitet wurde. Die Ausbeute an **14a** betrug 6.08 mmol (98%).

¹H-NMR: siehe 3.2.1.. Zugabe einer authentischen Probe **14a** in das NMR-Röhrchen des Rohproduktes ergab nur Intensitätssteigerung der Signale von **14a** und nicht das Auftreten neuer Signale.

3.2.3. Umsetzung von **20a** mit Lithium-di-*n*-butylcuprat

2.82 g (19.7 mmol) Kupfer(I)bromid wurden bei -78 °C in 25 ml THF suspendiert und mit 38.4 mmol BuLi innerhalb von 10 min versetzt. Die schwarze Lösung wurde 45 min bei -78 bis -55 °C gerührt und bei -78 °C mit 1.50 g (4.31 mmol) **20a** in 15 ml THF versetzt, 2.5 h bei einer Temperatur von -69 bis -10 °C gerührt und anschließend mit Wasser/Ammoniak aufgearbeitet. Die Ausbeute an **14a** betrug 4.30 mmol (100%).

¹H-NMR: siehe 3.2.1.. Zugabe einer authentischen Probe **14a** in das NMR-Röhrchen des Rohproduktes ergab nur eine Intensitätssteigerung der Signale von **14a**

und nicht das Auftreten neuer Signale.

3.2.4. Umsetzung von **20a** mit Lipshutz–Cupraten ¹⁰⁶⁾

1.91 g (21.3 mmol) Kupfer–I–cyanid in 30 ml Ether wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 30 ml einer 1.4 M, etherischen Lösung von Methyllithium (42 mmol) versetzt und 1 h unter Erwärmen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 2.00 g (5.75 mmol) **20a** in 30 ml Ether zugegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Auftauen auf RT erfolgte Aufarbeitung der schwach gelblichen Lösung mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Wasser. Die Ausbeute an **14a** betrug 2.96 mmol (52%).

^1H –NMR: siehe 3.2.1.

3.2.5. Umsetzung von **20a** mit Lithiumaluminium–hydrid (LiAlH_4)

470 mg (12.4 mmol) LiAlH_4 und 1.54 g (4.43 mmol) **20a** in 25 ml Ether wurden 24 h bei RT gerührt und die graue Suspension anschließend wäßrig aufgearbeitet. Die Ausbeute an **14a** betrug 1.72 mmol (39%).

^1H –NMR: siehe 3.2.1.

^{13}C –NMR (CDCl_3): δ = 5.36 (d; C–1, C–7), 20.57 (t; C–3, C–5), 21.08 (t; C–4), 39.98 (d; C–2, C–6).

3.2.6. Umsetzung von **20a** mit Kalium–*tert*–butylat ($\text{KO}-t\text{-Bu}$)

4.29 g (38.2 mmol) $\text{KO}-t\text{-Bu}$ und 2.70 g (7.76 mmol) **20a** in 35 ml THF wurden 2 h auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und die braune Suspension anschließend wäßrig aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes über eine Einboden–Vigreux–Kolonne ergab 2.87 mmol **14a** (37%). Im Rückstand verblieben 1.36 mmol (18%) **14a** neben 1.15 mmol (15%) **20a**, so daß die Gesamtausbeute an **14a** 4.23 mmol (55%) betrug.

^1H –NMR: siehe 3.2.1.

^{13}C –NMR: siehe 3.2.5.

MS (70eV): m/e = 94 (20%, M^+), 79 (100), 77 (40), 73 (60), 49 (80), 47 (60).

3.2.7. Umsetzung von **20a** mit Lithium–diisopropylamin (LDA)

Zu 22.1 mmol BuLi wurde bei RT langsam ein Überschuß an Diisopropylamin (7.22 g, 71.3 mmol) zugetropft. Nach 30 min Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel bei 12 Torr abgezogen und der Rückstand in 30 ml THF aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden bei 0 °C 1.50 g (4.31 mmol) **20a** zugegeben; die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 0 °C gerührt und anschließend wäßrig aufgearbeitet. Die Ausbeute an **14a** betrug 3.77 mmol (88%).

^1H –NMR: siehe 3.2.1.. Zugabe einer authentischen Probe **14a** in das NMR–Röhrchen des Rohproduktes ergab nur Intensitätssteigerung der Signale von **14a** und nicht das Auftreten neuer Signale.

3.2.8. Umsetzung von **20a** mit Magnesium (Mg)

910 mg (37.4 mmol) Mg und 1.62 g (4.66 mmol) **20a** in 40 ml Ether wurden 2 h rückflußgekocht. Die Reaktionsmischung wurde anschließend wäßrig aufgearbeitet. Die Ausbeute an **14a** betrug 3.77 mmol (81%).

^1H –NMR: siehe 3.2.1.. Zugabe einer authentischen Probe **14a** in das NMR–Röhrchen des Rohproduktes ergab nur Intensitätssteigerung der Signale von **14a** und nicht das Auftreten neuer Signale.

3.2.9. Umsetzung von **20a** mit Natriumhydrid (NaH)

320 mg (13.3 mmol) NaH und 1.02 g (2.93 mmol) **20a** in 20 ml THF wurden 2 h in einem Ultraschallbad auf 50–55 °C erwärmt. Die farblose Suspension wurde anschließend vorsichtig wäßrig aufgearbeitet. Das ^1H –NMR–Spektrum gab keine Hinweise auf die Entstehung von **14a**, sondern es wurde ausschließlich **20a** in

90proz. Ausbeute (2.64 mmol) rückisoliert.

^1H -NMR: siehe 1.1.2.

3.2.10. Umsetzung von **20b** mit NaCN

233 mg (0.908 mmol) **20b** und 90 mg (1.84 mmol) NaCN wurden 24 h bei RT in 5 ml DMSO gerührt. Die Ausbeute an **14a** betrug 0.136 mmol (15%) neben 0.227 mmol an **20b** (25%).

^1H -NMR: siehe 3.2.1.

3.2.11. Umsetzung von **20c** mit NaCN

857 mg (2.85 mmol) **20c** und 274 mg (5.04 mmol) NaCN wurden 24 h bei RT in 5 ml DMSO gerührt. Die Ausbeute an **14a** betrug 0.542 mmol (19%) neben 0.656 mmol an **20c** (23%).

^1H -NMR: siehe 3.2.1.

3.2.12. Umsetzung von **20g/21g** mit NaCN

500 mg (1.23 mmol) **20g/21g** und 121 mg (2.46 mmol) NaCN wurden 24 h bei RT in 5 ml DMSO gerührt. Die Ausbeute an **14e** betrug 180mg (96%).

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.45 (s br; 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.19 (t, J = 3.6 Hz; 1H, 7-H), 3.06 (mc; 2-H, 6-H).

3.2.13. Umsetzung von **20d/21d** mit NaCN

900 mg (2.35 mmol) **20d/21d** und 235 mg (4.80 mmol) NaCN in 30 ml DMSO wurden 24 h bei RT gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes lieferte keine Hinweise auf **14b** oder **14d**. Einziges identifizierbares Reaktionsprodukt war rückisoliertes Ausgangsmaterial **20d/21d**. Die Ausbeute an **20d/21d** betrug 1.02

mmol (43%).

^1H – NMR: siehe 2.1.

3.2.14. Umsetzung von **20e/21e** mit NaCN

300 mg (0.703 mmol) **20e/21e** und 64 mg (1.31 mmol) NaCN in 40 ml DMSO wurden 24 h bei RT gerührt. Das ^1H – NMR – Spektrum des Rohproduktes lieferte keine Hinweise auf **14c** oder **14d**. Einziges identifizierbares Reaktionsprodukt war rückisoliertes Ausgangsmaterial **20e/21e**. Die Ausbeute an **20e/21e** betrug 0.170 mmol (24%).

^1H – NMR: siehe 2.2.

3.3.1. Umsetzung von **14d** mit LiAlH_4

460 mg (12.2 mmol) LiAlH_4 und 950 mg (4.32 mmol) **14d** wurden 24 h bei RT in 30 ml Ether gerührt. Der Ansatz wurde anschließend wässrig aufgearbeitet. Das ^1H – NMR – Spektrum des Rohproduktes lieferte keine Hinweise auf entstandenes **14a**, sondern zeigte nur Signale von **14d**, dessen Ausbeute 2.76 mmol (64%) betrug. ^1H – NMR (CCl_4): δ = 1.32 (br s; 6H, 3 – H_2 , 4 – H_2 , 5 – H_2), 1.68 (t, J = 3.6 Hz; 1H, 7 – H), 2.58 (mc; 2H, 2 – H, 6 – H).

3.3.2. Umsetzung von **14d** mit KO – *t* – Bu

1.10 g (9.80 mmol) KO – *t* – Bu und 432 mg (1.96 mmol) **14d** in 30 ml THF wurden 2 h auf 80 °C erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde anschließend wässrig aufgearbeitet. Das ^1H – NMR – Spektrum des Rohproduktes gab keine Hinweise auf gebildetes **14a** oder rückisoliertes **14d**, sondern zeigt nur olefinisches Isomerisierungsmaterial.

4. Schwefelsubstituierte Norpinane und Tricycloheptane

4.1. Sulfid – Synthesen

4.1.1. 1 – Methylthio – tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**32a**)

1.50 g (15.9 mmol) Tricycloheptan **14a** versetzte man mit 14.4 mmol BuLi und 2.20 ml (14.6 mmol) Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und rührte die Suspension 2 h bei RT. Bei –30 °C wurden 460 mg (14.3 mmol) elementarer Schwefel zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h unter Erwärmen auf 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 1.00 ml (16.1 mmol) Methyljodid wurde das Reaktionsgemisch unter gleichzeitigem Erwärmen auf RT weitere 30 min gerührt. Nach Verdünnen des Ansatzes mit Ether erfolgte die Aufarbeitung durch aufeinanderfolgendes Ausschüttern der etherischen Phase mit verdünnter Kupfersulfat – Lösung, verdünntem Ammoniak und Wasser. Kurzweg – Destillation des Rohprodukts lieferte bei 80 – 100 °C 506 mg (25%) **32a** als hellgelbe Flüssigkeit. Die Charakterisierung des Produktes erfolgte durch das Massenspektrum und Vergleich seines ¹H – NMR – Spektrums mit Literaturdaten ⁵⁵).

¹H – NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (mc; 6H, 3 – H₂, 4 – H₂, 5 – H₂), 1.73 (t, J = 3.6 Hz; 1H, 7 – H), 2.18 (s; 3H, –SCH₃), 2.43 (mc; 2H, 2 – H, 6 – H).

MS (70eV): m/e = 140 (100%, M⁺), 125 (60), 93 (60), 92 (50), 91 (88), 81 (40), 77 (40).

4.1.2. 1,7 – Bis(methylthio) – tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**33a**)

Zu 2.00 g (17.8 mmol) Kalium – *t* – butylat gab man bei 0 °C 11 ml (17.6 mmol) BuLi und 400 mg (4.25 mmol) Tricycloheptan **14a** zu und rührte die Suspension 3 d bei RT. Der Reaktionsansatz wurde bei –78 °C mit 160 ml (18.0 mmol) Dimethyldisulfid versetzt, innerhalb einer Stunde unter Rühren auf RT erwärmt und wässrig aufgearbeitet. Überschüssiges Dimethyldisulfid sowie 1 – Methylthio – tricycloheptan **32a** konnten durch eine Kurzweg – Destillation bis 125 °C/12 Torr abgetrennt werden

(43.0 mg farblose Flüssigkeit, 1.0 : 3.5, entsprechend 6% **32a**). Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit Literaturdaten⁵⁵⁾ und aufeinanderfolgende Zugabe authentischer Proben von Dimethyldisulfid und **32a** in das NMR-Röhrchen des Destillates ermöglichte eindeutig die Charakterisierung der Produkte des Destillates. Kurzweg-Destillation des Rückstandes der Wasserstrahlvakuum-Destillation lieferte bei 40–60 °C/10⁻³ Torr 354 mg (45%) **33a** als gelbe Flüssigkeit. Für die Synthese des Bisaddukts **33a** in höheren Ausbeuten ist es wichtig das Disulfid bei tiefer Temperatur zuzugeben. So ergab die Umsetzung von 74.3 mmol Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl-1,7-dilithiums **31b** mit 163 mmol Dimethyldisulfid bei, nicht wie oben -78 °C sondern 0 °C und zweistündigem Rühren unter Erwärmung auf RT vor der Aufarbeitung nur 27% des Bissadduktes **33a**. Die Kurzweg-Destillation des Rohproduktes bis 90 °C/12 Torr lieferte 22.0 mmol Dimethyldisulfid neben 29.4 mmol Monoaddukt **32a** (40%, ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung). ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.21–1.58 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.24 (s; 6H, -SCH₃), 2.53 (mc; 2H, 2-H, 6-H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.81 (q; -SCH₃), 20.69 (t; C-4), 20.84 (t; C-3, C-5), 28.65 (s; C-1, C-7), 52.04 (d; C-2, C-6). MS (70eV): m/e = 186 (100%, M⁺), 171 (70), 156 (50), 138 (40), 91 (60), 67 (40). IR (Film): 2919, 2854, 1436, 912 cm⁻¹.

4.1.3. 1,7-Bis(phenylthio)-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**33b**)

Zu 1.80 g (16.0 mmol) Kalium-*t*-butylat wurden bei 0 °C 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 700 mg (7.43 mmol) Tricycloheptan **14a** zugegeben. Die Suspension wurde 4 d bei RT gerührt und anschließend bei 0 °C portionsweise mit 3.51 g (16.1 mmol) Diphenyldisulfid (PhSSPh) versetzt. Nach 2.5 h Rühren bei RT wurde alkalisch aufgearbeitet. Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums des Rohproduktes ergab, daß ein Gemisch aus nicht umgesetztem PhSSPh, dem Monoaddukt **27a** und dem Bisaddukt **33b** im Verhältnis von 5.1 : 2.7 : 1.0 vorlag. Durch Kurzweg-Destillation

bis $85\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-1}\text{ Torr}$ konnten 2.15 g eines 1.0 : 1.1 Gemisches aus PhSSPh und **27a** – entsprechend 4.86 mmol PhSSPh und 5.38 mmol (72%) **27a** – als farbloser Feststoff und hellgelbe Flüssigkeit abgetrennt werden. Die Struktursicherung von PhSSPh und **27a** erfolgte auf Grund von Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit denen authentischer Proben und Literaturdaten⁵⁵⁾. Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums des Rückstandes dieser Destillation ergab ein 1.0 : 1.4 aus dem Bisaddukt **33b** und PhSSPh. Aus dem Verhältnis von **27a** : **33b** = 2.7 : 1.0 im Rohprodukt und der 72proz. Ausbeute an **27a** läßt sich die Ausbeute an **33b** mit 27% abschätzen. Eine weitere Abtrennung des PhSSPh von **33b** durch Kugelrohrdestillation gelang nicht. Die Produktanalyse beruht daher allein auf dem ^1H -NMR-Spektrum.

^1H -NMR-Spektrum des Destillats bestehend aus PhSSPh und **27a**:

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.49 (mc; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂ von **27a**), 1.86 (t, J = 3 Hz; 1H, 7-H von **27a**), 2.56 (mc; 2H, 2-H, 6-H von **27a**), 6.93–7.48 (m; 15H, arom. H von **27a** und PhSSPh).

^1H -NMR-Spektrum des Gemisches aus PhSSPh und **33b**:

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.51–1.88 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂ von **33b**), 2.80 (mc; 2H, 2-H, 6-H von **33b**), 6.94–7.52 (m; 20H, arom. H von **33b** und PhSSPh).

4.1.4. 6-endo-Brom-7-syn-phenylthio-bicyclo[3.1.1]heptan (**17b**)

370 mg (2.14 mmol) **14c** wurden in 30 ml Ether gelöst und mit 0.28 ml Thiophenol (2.73 mmol) bei RT versetzt. Der Ansatz wurde 1 d bei RT gerührt und alkalisch aufgearbeitet. Kurzweg-Destillation des Rohproduktes lieferte 160 mg (26%) **17b** als schwach gelbliche Flüssigkeit bei $80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$. Durch präparative Dünnschichtchromatographie des Rückstandes der Hochvakuum-Destillation konnten weitere 90.0 mg **17b** (15%) isoliert werden (Laufmittel Pentan/Ether = 3 : 1, rf

= 0.8). Die Gesamtausbeute an **17b** betrug damit 41%.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.60–2.27 (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 2.65–2.92 (m; 2H, 1-H, 5-H), 3.47 (t, J = 5.8 Hz; 1H, 7-H), 4.35 (t, J = 5.8 Hz; 1H, 6-H), 6.95–7.28 (m; 5H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.51 (t; C-3), 22.96 (t; C-2, C-4), 45.31 und 50.01 (2 d; C-6, C-7), 45.92 (d; C-1, C-5), 126.18 (d; C-4'), 128.97 und 129.58 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 136.94 (s; C-1').

MS (20eV): m/e = 284/282 (<1%, M⁺), 202 (63), 169 (6), 110 (100), 94 (19), 93 (50), 92 (40), 91 (40), 66 (19).

IR (Film): 2951, 1583, 1479, 1462, 1438, 1216, 737, 690 cm⁻¹.

4.1.5. 6-endo-Iod-7-syn-phenylthio-bicyclo[3.1.1]heptan (**17c**)

2.09 g (9.50 mmol) **14d** wurden in 40 ml Ether vorgelegt und bei RT mit 1.10 ml (10.7 mmol) Thiophenol versetzt. Der Ansatz wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend alkalisch aufgearbeitet. 2.43 g (78%) **17c** ließen sich als gelbliche Flüssigkeit durch Säulenchromatographie (Säulenmaterial basisches Aluminiumoxid, Elutionsmittel Pentan/Ether 3 : 1) gewinnen. Destillation des Materials war nicht möglich, da es sich bei 110 °C/10⁻³ Torr unter Schwarzfärbung zersetzte.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.44–2.32 (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 2.52–2.82 (m; 2H, 1-H, 5-H), 3.56 (t, J = 5.8 Hz; 1H, 7-H), 4.37 (t, J = 5.8 Hz; 1H, 6-H), 6.92–7.25 (m; 5H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.90 (t; C-3), 25.38 (t; C-2, C-4), 29.71 (d; C-6), 44.34 (d; C-7), 45.95 (d; C-1, C-5), 126.12 (d; C-4'), 128.88 und 129.46 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 137.03 (s; C-1').

MS (70eV): m/e = 330 (<1%, M⁺), 202 (50), 110 (78), 94 (33), 93 (60), 92 (60), 91 (100), 79 (67), 66 (30).

IR (Film): 2950, 1582, 1478, 1461, 1444, 1184, 738, 690 cm⁻¹.

4.2. Sulfoxid- und Sulfon-Synthesen

4.2.1. Allgemeine Arbeitsmethodik

Für die Synthese der unten beschriebenen Sulfoxide und Sulfone wurde das entsprechende Sulfid in käuflichem Methylenchlorid aufgenommen (ca. 100 ml für 10 mmol Sulfid) und portionsweise unter Eiskühlung mit 1 bzw. 2 Äquivalenten (eq) *m*-Chlor-perbenzoesäure (MCPBA) versetzt. (Nicht gelöste MCPBA wurde durch Zugabe von Methylenchlorid in Lösung gebracht.) 15 min nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Zur Entfernung von überschüssiger MCPBA und entstandener *m*-Chlor-benzoesäure wurde der Ansatz mehrmals mit 2 N Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahl-Vakuum erhielt man das jeweilige Rohprodukt, deren weitere Bearbeitung unter den einzelnen Punkten beschrieben ist.

4.2.2. 6-endo-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfoxid (29b)

1.01 g (4.94 mmol) **29a** und 847 mg (4.42 mmol) 90proz. MCPBA ergaben nach Umkristallisation aus Pentan 710 mg (73%) **29b** als farblose Kristalle.

Schmp. 53–54 °C (aus Pentan).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.48–2.40 (m; 8H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 7-H₂), 2.40–2.70 und 2.70–3.03 (2 m; 2H, 1-H, 5-H), 3.27 (t, J = 5.8 Hz; 1H, 6-H), 7.36–7.75 (m; 5H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.60 (t; C-3), 24.72 und 25.53 (2 t; C-2, C-4), 27.65 (t; C-7), 36.65 und 37.38 (2 d; C-1, C-5), 67.18 (d; C-6), 124.22 und 129.21 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 130.85 (d; C-4'), 143.36 (s; C-1').

MS (70eV): m/e = 220 (<1%, M^+), 204 (10), 149 (10), 136 (25), 95 (100), 79 (21), 67 (29).

IR (KBr): 2950, 2865, 1474, 1442, 1083, 1033, 747, 690 cm^{-1} .

$C_{13}H_{16}OS$	(220.3)	Ber.	C 70.87	H 7.32	S 14.55
		Gef.	C 70.78	H 7.09	S 14.54

4.2.3. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-phenylsulfoxid (**27b**)

4.04 g (20.0 mmol) **27a** und 3.84 g (20.0 mmol) 90proz. MCPBA ergaben nach Umkristallisation des Rohproduktes aus 10 ml Cyclohexan 3.08 g (70%) **27b** in Form farbloser Kristalle.

Schmp. 73–74 °C (aus Cyclohexan).

1H -NMR (CCl_4): δ = 1.10–1.66 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.16 (t, J = 3.6 Hz; 1H, 7-H), 2.98 (mc; 2H, 2-H, 6-H), 7.29–7.72 (m; 5H, arom. H).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.10–1.63 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.23 (t, J = 3.6 Hz; 1H, 7-H), 2.76–2.97 und 3.00–3.20 (2 m; 2H, 2-H, 6-H), 7.32–7.73 (m; 5H, arom. H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 16.99 (d; C-7), 19.87, 20.20 und 20.45 (3 t; C-3, C-4, C-5), 32.68 (s; C-1), 43.83 und 47.10 (2 d; C-2, C-6), 124.40 und 128.97 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 130.55 (d; C-4'), 144.78 (s; C-1').

MS (70eV): m/e = 218 (17%, M⁺), 202 (28), 170 (19), 126 (25), 110 (19), 93 (31), 91 (78), 77 (100), 65 (28), 51 (22).

IR(KBr): 2938, 2929, 2856, 1476, 1442, 1085, 1040, 794, 758, 698 cm⁻¹.

$C_{13}H_{14}OS$	(218.3)	Ber.	C 71.52	H 6.46	S 14.69
		Gef.	C 71.75	H 6.35	S 14.41

4.2.4. 6-endo-(7-syn-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfoxid)-phenylsulfoxid (**18b**) und 6-endo-(7-anti-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfoxid)-phenylsulfoxid (**19b**)

1.50 g (4.80 mmol) eines Isomerengemisches von **18a** und **19a** im Verhältnis 38 : 62 und 1.84 g 80–90proz. MCPBA (8.53–9.59 mmol, 1.8–2.0 eq) ergaben nach alkalischer Aufarbeitung und Abotieren des Lösungsmittels einen farblosen, schau-

migen Feststoff, ein 40 : 60 Gemisch der isomeren Bissulfoxide **18b** und **19b**. Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses erfolgte aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes. Durch Kristallisation aus wenig Ether/Tetrahydrofuran (THF) konnten 200 mg (12%) des reinen di-*endo*-Isomeren **18b** als farbloser Feststoff gewonnen werden. Durch Einengen der Mutterlauge ließen sich weitere 320 mg (19%) eines 1 : 8-Gemisches aus **18b** und **19b** als schwach gelbliche Kristalle isolieren. Die Gesamtausbeute betrug damit 31%.

Daten des reinen Isomeren **18b**:

Schmp. 172 °C (aus Ether/THF).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.94–2.89 (m; 8H, 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H), 3.10 (t, J = 6.0 Hz; 2H, 6-H, 7-H), 7.31–7.76 (m; 10H, arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.02 (t; C-3 von **18b-I** (meso-Form) und **18b-III/IV** (Enantiomerenpaar)), 22.11 und 23.53 (2 t; C-2, C-4 von **18b-III/IV**), 22.75 (t; C-2, C-4 von **18b-I**), 40.28 und 40.68 (2 d; C-1, C-5 von **18b-III/IV**), 40.44 (d; C-1, C-5 von **18b-I**), 63.09 (d; C-6, C-7 von **18b-I** und **18b-III/IV**), 124.18, 124.28 und 129.52 (3 d; C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6'' von **18b-I** und **18b-III/IV**), 131.51 (d; C-4', C-4'' von **18b-I** und **18b-III/IV**), 142.93 und 143.12 (2 s; C-1', C-1'' von **18b-I** und **18b-III/IV**).

MS (20eV): m/e = 344 (<1%, M⁺), 219 (90), 139 (30), 125 (90), 93 (100), 79 (40).

IR KBr): 2958, 1473, 1459, 1444, 1086, 1034, 749, 699 cm⁻¹.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$	(344.5)	Ber.	C 66.24	H 5.85
		Gef.	C 65.69	H 6.01

Daten des Isomerengemisches aus **18b** und **19b**:

Schmp. 130–132 °C (aus Ether/THF).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.63–2.74 (m; 14H, 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H von **18b** und 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **19b**), 2.74–2.91 (m; 2H, 1-H, 5-H von **19b**), 2.96 (s; 1H, 7-H von **19b**), 3.06–3.23 (m; 2H, 6-H, 7-H von **18b**), 3.91 (t, J = 6 Hz; 1H, 6-H von **19b**), 7.32–7.72 (m; 20H, arom. H von **18b** und **19b**).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.27 (t; C-3), 25.47, 26.11, 26.56 und 26.72 (4 t; C-2, C-4), 38.71, 39.10, 39.16 und 39.80 (4 d; C-1, C-5), 63.97, 64.55, 66.76 und 68.24 (4 d; C-6, C-7), 124.34, 124.55, 129.27, 129.36 und 129.61 (5 d; C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 131.61 (d; C-4', C-4''), 142.36 und 143.30 (2s; C-1', C-1'').

Es sind nur die Signale des *endo-anti*-Isomeren **19b** angegeben. Die ebenfalls im Spektrum sichtbaren Resonanzen des *endo-syn*-Isomeren **18b** (vgl. Abb. 3) sind nicht mitaufgeführt. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale zu **18b** oder **19b** erfolgte durch die Aufnahme von zwei Spektren. Zum Spektrum des Isomeren-gemisches aus **18b** und **19b** wurde für das zweite Spektrum das reine Isomere **18b** zugegeben. Die Veränderung der Linienintensitäten erlaubte die Zuordnung der einzelnen Signale zu **18b** oder **19b**.

MS (70eV): m/e = 344 (<1%, M^+), 219 (40), 139 (100), 125 (60), 109 (30), 93 (60), 91 (50), 81 (60), 77 (50).

IR (KBr): 2940, 1475, 1445, 1086, 1036, 749, 690 cm^{-1} .

4.2.5. Methyl-phenylsulfoxid (**28b**)

28b wurde abweichend von der Literaturvorschrift ¹⁰⁷⁾ auf folgende Weise synthetisiert: 2.20 g (17.7 mmol) Thioanisol **28a** und 3.70 g (17.2–19.3 mmol) 80–90proz. MCPBA ergaben 560 mg **28b** (23%) als farbloses Öl, das leicht durch **28c** verunreinigt war. Dieses Material wurde ohne weitere Reinigung für die Analytik verwendet.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.65 (s; $-\text{CH}_3$), 7.23–7.66 (m; 5H, arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 43.86 (q; $-\text{CH}_3$), 123.43 und 129.27 (2 d; C-2, C-3, C-5, C-6), 130.94 (d; C-4), 145.72 (s; C-1).

MS (70eV): m/e = 140 (100%, M^+), 125 (85), 109 (8), 97 (27), 77 (42), 65 (8), 51 (30).

IR (Film): 3056, 2998, 2913, 1476, 1444, 1417, 1090, 1049, 749, 692 cm^{-1} .

4.2.6. Methyl – phenylsulfon (**28c**)

28c wurde abweichend von der Literaturvorschrift ¹⁰⁷⁾ auf folgende Weise synthetisiert: 1.59 g (12.8 mmol) Thioanisol **28a** und 5.34 g (24.8–27.9 mmol) 80–90proz. MCPBA ergaben 1.56 g **28c** (78%) in Form farbloser Kristalle. Dieses Material wurde ohne weitere Reinigung für die Analytik verwendet.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.00 (s; –CH₃), 7.40–7.61 und 7.75–7.98 (2 m; 5H, arom. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 44.25 (q; –CH₃), 127.12 und 129.27 (2 d; C-2, C-3, C-5, C-6), 133.57 (d; C-4), 140.60 (s; C-1).

IR(KBr): 3024, 2928, 1448, 1298, 1286, 1149, 748, 690 cm⁻¹.

4.2.7. 6 – *endo* – (7 – *syn* – Bicyclo[3.1.1]heptyl – phenylsulfon) – phenylsulfon (**18c**)

und 6 – *endo* – (7 – *anti* – Bicyclo[3.1.1]heptyl – phenylsulfon) – phenylsulfon (**19c**)

3.80 g (12.2 mmol) eines Isomerengemisches von **18a** und **19a** im Verhältnis 38 : 62 wurden mit 11.2 g 85proz. MCPBA (55.2 mmol, 4.5 eq) umgesetzt. Das nach alkalischer Aufarbeitung und Einrotieren des Lösungsmittels zurückbleibende Rohprodukt bestand aus einer Mischung der isomeren Bissulfone **18c** und **19c**. Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses erfolgte aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes: **18c** : **19c** = 40 : 60. Das Rohprodukt wurde unter Rückfluß aus einer Mischung aus Chloroform (CHCl₃) (15–20 ml) und CCl₄ umkristallisiert. Dadurch konnten 690–840 mg reines **18c** als farblose Kristalle isoliert werden (15–18%). Der nach dem Abrotieren des Lösungsmittels zurückbleibende Rückstand bestand aus einer Mischung von **18c** und **19c** im Verhältnis von 29 : 71 und wurde aus 30 ml siedendem MeOH umkristallisiert. Dadurch konnten 2.14 g (47%) einer Mischung von **18c** und **19c** im Verhältnis von 21 : 79 in Form farbloser Kristalle gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug damit 62–65%

Daten des reinen Isomeren **18c**:

Schmp. 199–203 °C (aus CHCl₃/CCl₄).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.09–2.72 (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.09 (s br.; 4H, 1-H, 5-H, 6-H, 7-H), 7.31–7.94 (m; 10H, arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.78 (t; C-3), 20.14 (t; C-2, C-4), 44.34 (d; C-1, C-5), 59.82 (d; C-6, C-7), 127.34 und 129.42 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 133.67 (d; C-4', C-4''), 140.45 (s; C-1', C-1'').

MS (70eV): m/e = 376 (<1%, M^+), 235 (71), 195 (5), 143 (67), 125 (24), 93 (100), 91 (29), 79 (14), 78 (14), 77 (52), 65 (10), 51 (10).

IR (KBr): 2970, 1445, 1302, 1148, 1085, 760, 718, 690 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_4$	(376.5)	Ber.	C 60.61	H 5.35	S 17.03
		Gef.	C 60.34	H 5.34	S 17.14

Daten des Isomerengemisches aus **18c** und **19c**:

Schmp. 128–133 °C (aus MeOH).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.58–2.19 (m; 4H, 2-H₂, 4-H₂ von **19c**), 2.33–2.98 (m; 2H, 3-H₂ von **19c** und 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **18c**), 3.14 (s br.; 4H, 1-H, 5-H, 6-H, 7-H von **18c**), 3.20 (s br.; 3H, 1-H, 5-H, 7-H von **19c**), 4.48 (t, J = 6 Hz; 1H, 6-H von **19c**), 7.30–8.02 (m; arom. H von **18c** und **19c**).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.69 (t; C-3 von **18c** und **19c**), 20.11 (t; C-2, C-4 von **18c**), 24.63 (t; C-2, C-4 von **19c**), 41.28 (d; C-1, C-5 von **19c**), 44.25 (d; C-1, C-5 von **18c**), 59.31 und 64.52 (2 d; C-6, C-7 von **19c**), 59.61 (d; C-6, C-7 von **18c**), 127.27 und 129.39 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6'' von **18c**), 127.37, 127.85 und 129.46 (3 d; C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6'' von **19c**), 133.67 (d; C-4', C-4'' von **18c** und C-4' oder C-4'' von **19c**), 134.03 (d; C-4' oder C-4'' von **19c**), 138.18 und 139.97 (2 s; C-1', C-1'' von **19c**), 140.33 (s; C-1', C-1'' von **18c**).

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale zu **18c** oder **19c** erfolgte durch die Aufnahme von zwei Spektren. Zum Spektrum des Isomerengemisches aus **18c** und **19c** wurde für das zweite Spektrum das reine Isomere **18c** zugegeben. Die Veränderung der Linienintensitäten erlaubte die Zuordnung der einzelnen Signale zu **18c** oder

19c.

MS (20eV): m/e = 376 (<1%, M^+), 235 (80), 195 (3), 143 (90), 125 (90), 109 (10), 93 (100), 77 (20).

IR (KBr): 2960, 1445, 1298, 1146, 1086, 750, 717, 685 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_4$	(376.5)	Ber.	C 60.61	H 5.35	S 17.03
		Gef.	C 61.11	H 5.58	S 17.17

4.2.8. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-methylsulfon (**32c**)

2.20 g (15.7 mmol) **32a** und 6.83 g 80–90proz. MCPBA (31.6–35.6 mmol) ergaben nach Umkristallisation des Rohproduktes aus 10 ml Cyclohexan 1.08 g (40%) **32c**.

Schmp. 55–63 °C (aus Cyclohexan).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.27–1.67 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.58 (t, J = 3.7 Hz; 1H, 7-H), 3.11 (s; 3H, -CH₃), 3.15–3.33 (m; 2H, 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.75 (t; C-3, C-5), 20.08 (t und d; C-4, C-7), 29.08 (s; C-1), 44.22 (q; -CH₃), 47.92 (d; C-2, C-6).

MS(70eV): m/e = 172 (23%, M^+), 109 (7), 93 (38), 92 (23), 91 (100), 77 (85), 65 (19).

IR (KBr): 2931, 1299, 1290, 1133, 812 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$	(172.3)	Ber.	C 55.79	H 7.02	S 18.62
		Gef.	C 55.68	H 6.81	S 18.59

4.2.9. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-phenylsulfon (**27c**)

Die Umsetzung von 5.48 g (27.1 mmol) **27a** und 11.7 g (54.2 mmol) 80proz. MCPBA ergab nach Umkristallisation aus Pentan/Ether (2 : 1) 3.25 g (51%) **27c** in Form farbloser Kristalle.

Schmp. 54–56 °C (aus Pentan/Ether).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.08–1.63 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.63 (t, J = 3.5

Hz; 1H, 7-H), 3.23 (mc; 2H, 2-H, 6-H), 7.32-7.65 und 7.73-8.02 (2 m; 5H, arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.54 (t; C-3, C-5), 19.90 (t; C-4), 20.93 (d; C-7), 30.41 (s; C-1), 47.71 (d; C-2, C-6), 126.64 und 129.03 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 132.76 (d; C-4'), 142.09 (s; C-1').

MS (70eV): m/e 0 = 234 (47%, M^+), 143 (18), 126 (18), 125 (21), 109 (27), 93 (62), 92 (29), 91(94), 81 (29), 79 (21), 78 (35), 77 (100), 65 (27), 51 (24).

IR(KBr): 2942, 1447, 1303, 1150, 802 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$	(234.3)	Ber.	C 66.64	H 6.02	S 13.68
		Gef.	C 66.76	H 5.98	S 13.48

4.2.10. 6-endo-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfon (**29c**)

Die Umsetzung von 1.74 g (8.52 mmol) **29a** und 3.45 g (18.0 mmol) 90proz. MCPBA ergab nach Umkristallisation des Rohproduktes aus wenig CCl_4 950 mg (47%) **29c** in Form farbloser Kristalle.

Schmp. 77-78 $^{\circ}\text{C}$ (aus CCl_4).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.46-2.10 und 2.28-2.90 (2 m; 10H, 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H, 7-H₂), 3.34 (t, J = 5.6 Hz; 1H, 6-H), 7.36-7.62 und 7.72-7.92 (2 m; 5H, arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.99 (t; C-3), 23.11 (t; C-2, C-4), 28.05 (t; C-7), 38.62 (d; C-1, C-5), 62.09 (d; C-6), 127.27 und 129.18 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 133.15 (d; C-4'), 140.69 (s; C-1').

MS (20eV): m/e = 236 (<1%, M^+), 220 (<1), 204 (<1), 143 (<1), 125 (<1), 95 (100), 79 (6), 67 (10).

IR (KBr): 2970, 2960, 1445, 1300, 1278, 1143, 1092, 761, 719 692 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$	(236.3)	Ber.	C 66.07	H 6.82	S 13.57
		Gef.	C 65.93	H 6.91	S 13.57

4.3. Reaktionen der schwefelsubstituierten Norpinane

4.3.1. Isomerisierung von **29b** mit KO-*t*-Bu

350 mg (1.59 mmol) **29b**, gelöst in 25 ml THF, wurden bei RT mit 1.70 g (15.2 mmol) KO-*t*-Bu versetzt und nach zweistündigem Rühren wässrig aufgearbeitet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verblieben 325 mg (93%) farbloser Feststoff, der ohne weitere Reinigung für die Analytik verwendet wurde.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ließ sich die Zusammensetzung des Rohproduktes als ein 55 : 45 - Gemisch von **29b** und 6-*exo*-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfoxid (**30b**) bestimmen.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.18–2.91 (m; 21H, 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H, 7-H₂ von **29b** und 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H, 6-H, 7-H₂ von **30b**), 3.09 (t, J = 5.8 Hz; 1H, 6-H von **29b**), 7.21–7.69 (m; 10H, arom. H von **29b** und **30b**).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.36 (t; C-3), 29.29, 29.44 und 29.71 (3 t; C-2, C-4, C-7), 35.62 und 36.07 (2 d; C-1, C-5), 67.91 (d; C-6), 124.52 und 129.09 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 131.03 (d; C-4'), 144.39 (s; C-1').

Es sind nur die Signale des *exo*-Isomeren **30b** angegeben. Die ebenfalls im Spektrum sichtbaren Resonanzen des *endo*-Isomeren **29b** sind nicht mitaufgeführt. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale zu **29b** oder **30b** erfolgte durch die Aufnahme von zwei Spektren. Zum Spektrum des Isomerengemisches aus **29b** und **30b** wurde für das 2. Spektrum das reine Isomere **29b** zugegeben. Die Veränderung der Linienintensitäten erlaubte die Zuordnung der einzelnen Signale zu **29b** oder **30b**.

MS (70eV): m/e = 220 (4%, M^+), 205 (4), 204 (4), 149 (4), 136 (8), 126 (28), 95 (100), 79 (8), 67 (16).

IR (Film): 2947, 2865, 1475, 1443, 1084, 1039, 748, 691 cm^{-1} .

4.3.2. Isomerisierung von **29c** mit KO-*t*-Bu

700 mg (2.96 mmol) **29c**, gelöst in 30 ml THF, wurden bei -40°C mit 3.38 g (30.1 mmol) KO-*t*-Bu versetzt und 2 h unter Erwärmen auf RT gerührt. Nach wäßriger Aufarbeitung und Abziehen des Lösungsmittels verblieben als Rohprodukt 650 mg (93%) farbloser Feststoff, der ohne weitere Reinigung für die Analytik verwendet wurde.

Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums ergab, daß kein Ausgangsmaterial **29c** mehr vorhanden war, sondern ausschließlich 6-*exo*-Bicyclo[3.1.1]heptyl-phenylsulfon (**30c**) vorlag.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.09–1.43 und 1.63–2.07 (2 m; 8H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 7-H₂), 2.75 (mc; 2H, 1-H, 5-H), 2.88 (d, 4J = 4.4 Hz; 1H, 6-H), 7.39–7.60 und 7.72–7.94 (2 m; 5H, arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.75 (t; C-3), 29.41 (t; C-7), 30.35 (t; C-2, C-4), 36.26 (d; C-1, C-5), 70.57 (d; C-6), 127.94 und 129.12 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 133.30 (d; C-4'), 139.30 (s; C-1').

MS (20eV): m/e = 236 (7%, M^+), 220 (3), 205 (10), 143 (10), 125 (7), 95 (100), 94 (40), 79 (17), 71 (47), 67 (13).

IR (Film): 2949, 2863, 1447, 1317, 1289, 1149, 1086, 749, 719, 690 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (236.3)	Ber.	C 66.07	H 6.82	S 13.57
	Gef.	C 66.38	H 6.91	S 13.61

4.3.3. Umsetzung von **17c** mit BuLi unter Zusatz von Methylidiod

Zu einer Lösung von 2.43 g (7.36 mmol) **17c** in 30 ml Ether wurden bei -78°C 28.8 mmol BuLi innerhalb von 5 min zugetropft und die Reaktionsmischung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 2.00 ml (32.1 mmol) Methylidiod unter Eiskühlung wurde der Ansatz über Nacht unter Erwärmen auf RT gerührt und anschließend wäßrig aufgearbeitet. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Hauptanteil des Lösungsmittels über eine 12cm-Vigreux-Kolonne bis zu einem

Siedepunkt von 55 °C abdestilliert.

Der Rückstand bestand aus einer Mischung von *n*-Bul, **17c**, **28a** (6.16 mmol, 84%) und **14a** (4.58 mmol, 62%). Die qualitative und quantitative Analyse seiner Zusammensetzung erfolgte aus seinem ¹H-NMR-Spektrum durch ¹H-NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung und durch Vergleich mit Spektren authentischer Proben sowie durch deren aufeinanderfolgende Zugabe in das NMR-Röhrchen mit dem Rohmaterial des obigen Ansatzes. Weder bei der Zugabe von **14a** noch von **28a** kam es zum Auftreten neuer Signale im Spektrum, sondern ausschließlich zum Anwachsen der, den beiden Verbindungen zugeordneten Resonanzen. (Die Signale von **17c** waren nur sehr schwach im Spektrum zu erkennen, eine ¹H-NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung wurde daher hier nicht durchgeführt.)

14a (2.44 mmol, 33%, ¹H-NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung) kann, neben *n*-Bul und Lösungsmittel, von **28a** und **17c** bis 93 °C/760 Torr über eine Einboden-Vigreux-Kolonne abdestilliert werden.

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel): δ = 1.27 (mc; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.49 (t, J = 3.2 Hz; 2H, 1-H, 7-H), 2.27 (mc; 2H, 2-H, 6-H).

Es sind nur die Signale von **14a** aufgeführt, die ebenfalls im Spektrum sichtbaren Signale von *n*-Bul und dem Lösungsmittel sind nicht angegeben.

Nach der vollständigen Entfernung von **14a** und Lösungsmittelresten durch Einrotieren des Rückstandes verblieb ein Gemisch aus **28a**, **17c** (1.07 mmol, 15%, ¹H-NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung) und *n*-Bul zurück.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.34 (s; 3H, -CH₃), 7.05 (s br., 5H, arom. H).

Es sind nur die Signale von **28a** aufgeführt, die ebenfalls im Spektrum sichtbaren Signale von *n*-Bul und **17c** (s. 4.1.5.) sind nicht angegeben.

MS(70eV): *m/e* = 184 (10%, M⁺ von *n*-Bul), 124 (100, M⁺ von **28a**).

4.3.4.1. Umsetzung von **18c** mit KO-*t*-Bu zu **27c**

Eine Lösung von 402 mg (1.07 mmol) **18c** in 30 ml THF wurde bei -40°C mit 1.27 g (11.3 mmol) KO-*t*-Bu versetzt und 4 h unter Erwärmen auf RT gerührt. Nach wäßriger Aufarbeitung und Zugabe von Ether wurde die Lösung zur Entfernung von *t*-Butanol mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels verblieben 260 mg farbloses Öl. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Rohprodukts war mit dem von unabhängig synthetisiertem **27c** identisch (s. 4.2.9.). Die Ausbeute an **27c** betrug 1.09 mmol (100%, ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung). 150 mg (0.64 mmol, 60%) **27c** wurden durch präparative Dünnschicht-Chromatographie (Laufmittel Pentan/Ether = 4 : 1, r_f = 0.25) isoliert. Die ^1H -NMR- und IR-Spektren dieses Materials waren mit denen von unabhängig synthetisiertem **27c** identisch (s. 4.2.9.).

4.3.4.2. Umsetzung von **18c/19c** mit KO-*t*-Bu unter Zusatz von

Methyliodid zu **27c** und **28c**

Eine Lösung von 142 mg (0.38 mmol) eines 21 : 79 - Isomerengemisches aus **18c** und **19c** in 20 ml THF wurden wie unter 4.3.4.1. beschrieben mit 450 mg (4.01 mmol) KO-*t*-Bu umgesetzt. Vor Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurden 0.40 ml (6.42 mmol) Methyliodid unter Eiskühlung zugegeben und die Suspension unter Erwärmen auf RT über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 143 mg gelbliches Öl. Die Auswertung seines ^1H -NMR-Spektrums ergab, daß ein Gemisch aus **27c** (0.38 mmol, 100%, ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung) und **28c** (0.12 mmol, 32%, ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung) vorlag. Die Auftrennung des Gemisches erfolgte durch präparative Dünnschicht-Chromatographie (Laufmittel Pentan/Ether = 4 : 1). 20.0 mg **28c** (34%) konnten als gelbliches Öl isoliert werden (r_f = 0.1). Die ^1H -NMR- und IR-Spektren dieses Materials waren mit denen von unabhängig synthetisiertem **28c** identisch (s. 4.2.6.).

MS (70eV): m/e = 156 (27%, M^+), 141 (27), 94 (36), 77 (100), 57 (36), 43 (45).

Mit einem rf -Wert von 0.25 wurden 90.0 mg **27c** (100%) als farbloses Öl gewonnen. Die ^1H -NMR-, MS- und IR-Spektren dieses Materials waren mit denen von unabhängig synthetisiertem **27c** identisch (s. 4.2.9.).

4.3.5.1. Umsetzung von **18b** mit KO-*t*-Bu zu **27b**

Die Umsetzung einer Lösung von 50.0 mg (0.15 mmol) **18b** in 20 ml THF mit 180 mg (1.60 mmol) KO-*t*-Bu wie unter 4.3.4.1. beschrieben ergab mit 87proz. Ausbeute **27b** (0.13 mmol, ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung). Durch präparative Dünnschicht-Chromatographie (Laufmittel Pentan/Ether = 3 : 1, rf = 0.1) konnten 30.0 mg **27b** (93%) als gelbliches Öl isoliert werden. Die ^1H -NMR-, MS- und IR-Spektren dieses Materials waren mit denen von unabhängig synthetisiertem **27b** identisch (s. 4.2.3.).

4.3.5.2. Umsetzung von **18b/19b** mit KO-*t*-Bu unter Zusatz von Methyljodid zu **27b** und **28b**

Die Umsetzung einer Lösung von 200 mg (0.58 mmol) eines 1 : 8 - Isomeren-gemisches aus **18b** und **19b** in 20 ml THF mit 720 mg (6.42 mmol) KO-*t*-Bu und 0.50 ml (8.03 mmol) Methyljodid wie unter 4.3.4.2. beschrieben ergab ein Gemisch aus **27b** (0.58 mmol, 100%, ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung) und **28b** (0.20 mmol, 35%, ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung). Das Gemisch wurde durch präparative Dünnschicht-Chromatographie aufgetrennt (Laufmittel Pentan/Ether = 3 : 1). Auf diese Weise konnten 18.0 mg **28b** (22%, rf = 0) als farbloser Feststoff und 69.0 mg **27b** (55%, rf = 0.1) ebenfalls als farbloser Feststoff isoliert werden. Die ^1H -NMR- und IR-Spektren dieser beiden Verbindungen, für **27b** zusätzlich auch das Massenspektrum, waren identisch mit denen von unabhängig synthetisiertem **27b** und **28b** (s. 4.2.3. und 4.2.5.).

4.3.6. (7-Deutero-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)phenylsulfon (34a)

Eine Lösung von 541 mg (2.31 mmol) **27c** in 15 ml THF wurde bei 0 °C mit 2.40 mmol BuLi versetzt. Zu der sich schlagartig hellbraun verfärbenden Lösung wurden nach 3 min 2.00 ml (100 mmol) Deuteriumoxid zugegeben. Nach Aufarbeitung des Ansatzes verblieben 547 mg farbloses Öl. ¹H-NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts ergab, daß ein Gemisch aus **27c** (0.58 mmol, 25%) und **34a** (1.43 mmol, 62%) vorlag. Dieses Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung für die Analytik eingesetzt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14–1.56 (m; 12H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂ von **27c** und **34a**), 2.60 (t, J = 3.6 Hz; 1H, 7-H von **27c**), 3.22 (mc; 4H, 2-H, 6-H von **27c** und **34a**), 7.34–7.57 und 7.73–7.94 (2 m; 10H, arom. H von **27c** und **34a**).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.66 (t; C-3, C-5), 19.99 (t; C-4), 21.05 (d; C-7), 30.29 (s; C-1), 47.77 (d; C-2, C-6), 126.73 und 129.03 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 132.73 (d; C-4'), 142.30 (s; C-1').

Alle angegebenen Signale stammen von **27c** und **34a** mit Ausnahme des C-7-Dubletts bei 21.05 ppm, das nur von **27c** herrührt. Das bei dieser Verschiebung zu erwartende, intensitätsschwache 1 : 1 : 1 Triplett des C-7 von **34a** ist nicht klar erkennbar. Deutlich sichtbar ist aber die Intensitätsabnahme des C-7-Dubletts von **27c**, bedingt durch den geringen prozentualen Anteil an **27c**.

MS (70eV): m/e = 235 (63%, M⁺ von **34a**), 234 (33, M⁺ von **27c**), 143 (23), 126 (28), 125 (30), 110 (33), 109 (20), 94 (73), 93 (55), 92 (88), 91 (50), 82 (35), 78 (78), 77 (100), 65 (25), 51 (30).

4.3.7. (7-Chlor-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)phenylsulfon (34b)

Zu einer Lösung von 1.44 g (6.15 mmol) **27c** in 30 ml THF wurden unter Eiskühlung 6.72 mmol BuLi zugegeben. Nach 4 min Rühren bei 0 °C wurde die Lösung mit 1.30 g (6.82 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt und die entstandene farblose Suspension nach 1 h Rühren bei 0 °C wässrig aufgearbeitet.

^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung des Rohprodukts ergab, daß ein Gemisch aus **27c** (0.30 mmol, 5%) und **34b** (4.21 mmol, 69%) vorlag. Umkristallisation dieses Rohprodukts aus 30 ml Pentan/Ether (2 : 1) ergab 866 mg (52%) **34b** in Form farbloser Kristalle.

Schmp. 67–68 °C (aus Pentan/Ether 2 : 1).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.03–1.73 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.41 (mc; 2H, 2-H, 6-H), 7.28–7.62 und 7.74–7.96 (2 m; 5H, arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.20 (t; C-3, C-5), 19.51 (t; C-4), 33.89 und 45.68 (2 s; C-1, C-7), 51.01 (d; C-2, C-6), 127.24 und 129.15 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 133.42 (d; C-4'), 141.03 (s; C-1').

IR (KBr): 2949, 1446, 1316, 1159, 731, 616 cm^{-1} .

MS (70eV): m/e = 270/268 (33%, M^+), 143 (16), 125 (40), 91 (100), 77 (50), 65 (27).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClO}_2^{35}\text{S}$ Ber. 268.03248 Gef. 268.036 (massenspektrometr.)

III. Propellan – Synthesen

1. Synthesen der Tricycloheptylalkohole

1.1. 2 – (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept – 1 – yl)ethan – 1 – ol (38a)

1.1.1. Aus 31a und Ethylenoxid in Ether als Lösungsmittel

Zu 320 mmol einer etherischen Suspension von **31a** in einem Dreihalskolben mit Trockeneisrückflußkühler wurden unter Eiskühlung langsam 17.0 ml (344 mmol) Ethylenoxid aus einem gekühlten Tropftrichter zugetropft, wobei sich die farblose Suspension langsam löste. Die entstandene gelbe Lösung begann langsam zu siedeln. 30 min nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt worauf die Lösung heftig aufkochte und sofort auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wurde. Die nach dem Sieden entstandene farblose Suspension wurde unter Erwärmen auf RT 20 h gerührt und anschließend wäbrig aufgearbeitet. Destillation des Rohproduktes bei $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-1}\text{ Torr}$ lieferte 34.0 g (77%) **38a** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.27 (mc; 7H, 3' – H_2 , 4' – H_2 , 5' – H_2 , 7' – H), 1.99 (t, J = 7.0 Hz; 2H, 2 – H_2), 2.19 (mc; 2H, 2' – H, 6' – H), 3.09 (t, J = 5.0 Hz; 1H, – OH), 3.58 (dt, J = 5.0 Hz, J = 7.0 Hz; 2H, 1 – H_2).

Bei Zugabe von D_2O verschwindet das Signal bei δ = 3.09, das Signal bei δ = 3.58 vereinfacht sich zu einem Triplett.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.12 (d; C – 7'), 16.39 (s; C – 1'), 20.63 (t; C – 3', C – 5'), 21.20 (t; C – 4'), 32.95 (t; C – 2), 41.47 (d; C – 2', C – 6'), 62.00 (t; C – 1).

MS (70 eV): m/e = 138 (24%, M^+), 120 (15), 107 (45), 105 (77), 93 (45), 92 (52), 91 (100), 79 (100), 77 (52), 67 (25), 41 (45).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. 138.10446 Gef. 138.105 (massenspektrometr.)

IR (Film): 3331, 2984, 2925, 2854, 1442, 1049, 1020 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.21) Ber. C 78.21 H 10.21

Gef. C 77.70 H 10.12

1.1.2. Aus **31a** und Ethylenoxid in Hexan als Lösungsmittel

11.1 g (118 mmol) **14a** wurden unter Eiskühlung mit 115 mmol BuLi und 19.0 ml (126 mmol) TMEDA versetzt und die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Das entstandene Anion **31a** wurde wie unter 1.1.1. beschrieben mit 5.00 ml (101 mmol) Ethylenoxid umgesetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung und Zugabe von Ether wurde die organische Phase zur Entfernung des TMEDA zuerst mit verdünnter Kupfersulfat-Lösung, dann mit verdünnter Ammoniak-Lösung und schließlich mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Destillation des Rohproduktes betrug die Ausbeute an **38a** 2.71 g (19%).

1.1.3. Aus 1-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl-grignard (**31c**) und 2-Bromethan-1-ol

Diese Vorschrift soll gleichzeitig als Standardbeispiel für die Synthese der Tricycloheptanole **38a**, 3-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)propan-1-ol (**39a**) und 4-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)butan-1-ol (**40a**) durch Umsetzung von **31c** mit den entsprechenden Bromalkoholen dienen.

Von 16.0 mmol einer etherischen Suspension von **31a** wurden bei 12 Torr das Lösungsmittel abgezogen und der verbliebene Rückstand in 20 ml THF aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung portionsweise 2.95–3.10 g (16.0–16.8 mmol) Magnesiumbromid zugegeben und die Suspension 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden bei 0 °C 70.0–113 mg (0.34–0.55 mmol, ca. 2–3%) Kupfer(I)bromid-dimethylsulfid-Komplex zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren bei 0 °C wurde das Eisbad entfernt, der Ansatz mit 0.40 ml (5.65 mmol) 2-Bromethan-1-ol versetzt und 12–20 h bei RT gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Wasser unter Eiskühlung, Ausschütteln der organischen Phase mit verdünntem Ammoniak und anschließendem Waschen mit Wasser. Destillation des Rohproduktes ergab 392 mg (50%) **38a**.

1.2. 3-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)propan-1-ol (**39a**)

1.2.1. Aus **31c** und 3-Brompropan-1-ol

Die Reaktion wurde wie unter 1.1.3. beschrieben mit 144 mmol **31a** in 150 ml THF, 27.5 g (149 mmol) Magnesiumbromid, 1.01 g (4.91 mmol) Kupfer(I)bromid-dimethylsulfid-Komplex und 7.48 g (53.8 mmol) 3-Brompropan-1-ol durchgeführt. Destillation des Rohprodukts über eine Einboden-Vigreux-Kolonne ergab bei 55–63 °C/10⁻³ Torr 4.74 g (58%) **39a** als farblose Flüssigkeit.

Das Reaktionsprodukt ist immer in unterschiedlichem Ausmaß durch olefinisches Umlagerungsmaterial verunreinigt. Die Ausbeuten an **39a** schwanken daher zwischen 23 und 58%.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.14 (mc; 1H, 7'-H), 1.27 (s; 6H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.45–1.99 (m; 4H, 2-H₂, 3-H₂), 2.17 (mc; 2H, 2'-H, 6'-H), 3.05 (mc; 1H, -OH), 3.57 (mc; 2H, 1-H₂).

Bei Zugabe von D₂O verschwindet das Signal bei δ = 3.05, während sich das Multiplett bei δ = 3.57 zu einem Triplet mit J = 6.0 Hz vereinfacht.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.97 (d; C-7'), 18.78 (s; C-1'), 20.60 (t; C-3', C-5'), 21.14 (t; C-4'), 26.20 und 32.14 (2 t; C-2, C-3), 41.59 (d; C-2', C-6'), 62.55 (t; C-1).

MS (70 eV): m/e = 152 (15%, M⁺), 108 (44), 93 (63), 91 (60), 79 (55), 71 (100), 57 (65).

C₁₀H₁₆O Ber. 152.12011 Gef. 152.120 (massenspektrometr.)

IR (Film): 3334, 2929, 2854, 1442, 1045 cm⁻¹.

C₁₀H₁₆O (152.24) Ber. C 78.90 H 10.59

Gef. C 78.13 H 10.49

1.2.2. Aus **31a** und Oxetan

Von 23.5 mmol einer etherischen Suspension von **31a** wurde bei 12 Torr das Lösungsmittel abgezogen, der verbliebene Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen, mit 1.50 ml (23.1 mmol) Oxetan versetzt und die Reaktionsmischung 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach wäßriger Aufarbeitung unter Eiskühlung ergab die Kurzweg-Destillation des Rohprodukts bei $55-65\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ 500 mg **39a** (14%) als farblose Flüssigkeit.

1.3. 4-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)butan-1-ol (**40a**)

1.3.1. Aus **31c** und 4-Brombutan-1-ol unter Verwendung von

Dilithiumkupfertetrachlorid als Katalysator

Die Reaktion wurde wie unter 1.1.3. beschrieben mit 80.0 mmol **31a** in 60 ml THF, 14.7 g (80.0 mmol) Magnesiumbromid, 14.0 ml einer 0.1 M Dilithiumkupfertetrachlorid-Lösung in THF (1.4 mmol, 2%) und 4.08 g (26.7 mmol) 4-Brombutan-1-ol durchgeführt. Destillation des Rohproduktes über eine Einboden-Vigreux-Kolonne ergab bei $50-80\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ 3.11 g (70%) **40a** als farblose Flüssigkeit.

Auch hier ist das Produkt wieder immer in unterschiedlichem Ausmaß durch olefinisches Umlagerungsmaterial verunreinigt. Die Ausbeuten an **40a** schwanken daher zwischen 47 und 71%.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.13 (mc; 1H, 7'-H), 1.28 (mc; 6H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.36-1.95 (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 2.16 (mc; 2H, 2'-H, 6'H), 3.06 (t, J = 5.5 Hz; 1H, -OH), 3.51 (mc; 2H, 1-H₂).

Bei Zugabe von D₂O verschwindet das Signal bei δ = 3.06, während sich das Multiplett bei δ = 3.51 zu einem Triplett mit J = 6.0 Hz vereinfacht.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.84 (d; C-7'), 19.11 (s; C-1'), 20.69 (t; C-3', C-5'), 21.20 (t; C-4'), 25.38, 29.74 und 32.62 (3 t; C-2, C-3, C-4), 41.56 (d; C-2',

C-6'), 62.79 (t; C-1).

MS (70 eV): m/e = 166 (16%, M^+), 148 (13), 133 (14), 120 (14), 107 (35), 105 (43), 93 (89), 91 (100), 85 (50), 79 (93), 67 (40), 55 (27), 41 (54).

$C_{11}H_{18}O$ Ber. 166.13576 Gef. 166.134 (massenspektrometr.)

IR (NaCl): 3333, 2983, 2929, 2854, 1057, 770 cm^{-1} .

$C_{11}H_{18}O$	(166.28)	Ber.	C 79.47	H 10.91
		Gef.	C 78.73	H 10.78

1.3.2. Aus **31c** und 4-Brombutan-1-ol unter Verwendung von Kupfer(I)bromid-dimethylsulfid-Komplex als Katalysator

Die Reaktion wurde wie unter 1.1.3. beschrieben mit 160 mmol **31a** in 150 ml THF, 31.3 g (170 mmol) Magnesiumbromid, 630 mg (3.06 mmol) Kupfer(I)bromid-dimethylsulfid-Komplex und 10.6 g (69.3 mmol) 4-Brombutan-1-ol durchgeführt. Die Ausbeute an **40a** betrug 1.76 g (15%).

2. Synthesen der 7-Brom-tricycloheptylalkohole

2.1. 2-(7-Brom-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethan-1-ol (**38c**),

4-Tolylsulfonsäure-[2-(7-Brom-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethylester (**38d**)

und 1-Brom-7-(2-brometh-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**38e**)

Von 80.0 mmol BuLi wurde das Hexan bei 12 Torr abgezogen und der verbliebene Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden bei $-30\text{ }^{\circ}C$ 5.00 g (36.2 mmol) **38a** in 80 ml Ether vorsichtig zugetropft und die entstandene farblose Suspension unter Erwärmen auf RT 16 h gerührt. Bei $-20\text{ }^{\circ}C$ wurden dann 8.51 g (36.2 mmol) TosBr portionsweise zugegeben und die Suspension unter Erwärmen auf RT 5.5 h gerührt. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt über eine Einboden-Vigreux-Kolonne bei 10^{-3} Torr fraktioniert destilliert. Der Vorlauf bis $53\text{ }^{\circ}C$ bestand aus 288 mg **38a** (3%). Zwischen 53 und $65\text{ }^{\circ}C$

destillierten 2.23 g eines 3:1 – Gemisches aus **38a** (29%) und **38c** (10%). Die zweite Fraktion mit einem Siedebereich von 65–70 °C bestand aus 2.85 g reinem **38c** (36%) als farblose Flüssigkeit. Insgesamt wurden damit 32% **38a** reisoliert, die Gesamtausbeute an **38c** betrug 46%. Der Rückstand der Destillation bestand aus **38d**, das weder durch Kristallisation zu reinigen war, noch unzersetzt destilliert werden konnte. Zur Charakterisierung von **38d** wurde der Ansatz daher mit 138 mmol BuLi, 8.26 g (59.8 mmol) **38a** und 21.0 g (89.3 mmol) TosBr wie oben beschrieben wiederholt. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte 1.5 h nach beendeter TosBr – Zugabe und ergab durch Destillation des Rohproduktes 13% **38a** und 33% **38c**. Im Rückstand verblieben 38% **38d** (¹H – NMR – spektroskopische Ausbeutebestimmung). Zur Charakterisierung des Produktes wurde ohne weitere Reinigung der nach der Destillation verbliebene Rückstand (braunes, sehr zähes Öl) verwendet.

Wurde die Reaktion aber wie oben beschrieben mit 160 mmol BuLi, 10.6 g (76.9 mmol) **38a** und 18.1 g (77.0 mmol) TosBr durchgeführt und erst nach zwei Tagen Rühren bei RT aufgearbeitet, so ergab die Destillation des Rohproduktes bei 40–60 °C/10⁻³ Torr ein 1.7 : 1.3 : 1.0 Gemisch aus **38a** (13.6 mmol, 17%) : **38c** (10.4 mmol, 13%) : **38e** 8.02 mmol, 10%). Die 2. Fraktion bei 60–65 °C/10⁻³ Torr (3.35 g) bestand aus **38c** und **38e** im Verhältnis von 3 : 1 (= 20.6 mmol **38c**, 27% und 6.86 mmol **38e**, 9%). Die Gesamtausbeute betrug damit 40% für **38c** und 19% für **38e** neben 17% an reisoliertem **38a**. **38d** wurde bei dieser Reaktion nicht beobachtet.

Spektroskopische Daten von **38c**:

¹H – NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (mc; 6H, 3' – H₂, 4' – H₂, 5' – H₂), 2.01 (t, J = 6.0 Hz; 2H, 2 – H₂), 2.14 (s br.; 1H, –OH), 2.54 (s br.; 2H, 2' – H, 6' – H), 3.65–3.96 (m; 2H, 1 – H₂).

Bei Zugabe von D₂O verschwindet das Signal bei δ = 2.14, während sich das Multiplett bei δ = 3.65–3.96 zu einem Triplett bei δ = 3.78 mit J = 6.0 Hz

vereinfacht.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.81 (t + s; C-1', C-3', C-5'), 20.29 (t; C-4'), 27.59 (s; C-7'), 31.05 (t; C-2), 48.67 (d; C-2', C-6'), 61.15 (t; C-1).

^{13}C -NMR (C_6D_6): Wird das Spektrum in Deuterobenzol aufgenommen, so wird das von dem Triplett bei δ = 19.81 verdeckte C-1'-Singulett deutlich sichtbar mit δ = 20.05 (C-3', C-5'), 20.31 (C-1') und 20.58 (C-4').

MS (70 eV): m/e = 218/216 (6%, M^+), 137 (100), 139 (23), 105 (18), 91 (68), 84 (36), 79 (37), 67 (25).

$\text{C}_9\text{H}_{13}^{79}\text{BrO}$ Ber. 216.01499 Gef. 216.013 (massenspektrometr.)

IR (Film): 3331, 2932, 2855, 1153, 1048 cm^{-1} .

Spektroskopische Daten von **38d**

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.31 (mc; 6H, 3'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2), 2.04 (t, J = 6.4 Hz; 2H, 2'- H_2), 2.40 (s; 3H, - CH_3), 2.47 (s br.; 2H, 2'-H, 6'-H), 4.16 (t, J = 6.4 Hz; 2H, 1'- H_2), 7.17–7.41 und 7.57–7.84 (m; 4H, aromatische H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 18.99 (s; C-1'), 19.63 (t; C-3', C-5'), 20.11 (t; C-4'), 21.54 (q; - CH_3), 27.02 (s; C-7'), 28.23 (t; C-2), 49.19 (d; C-2', C-6'), 69.18 (t; C-1), 127.73 und 129.79 (2 d; C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 133.15 und 144.69 (2 s; C-1'', C-4'').

MS (20 eV): m/e = 372/370 (<1%, M^+), 200 (50), 198 (50), 120 (50), 119 (100), 105 (20), 91 (58), 70 (16).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}^{79}\text{BrO}_3\text{S}$ Ber. 370.02384 Gef. 370.023 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2931, 2856, 1653, 1599, 1363, 1189, 1177, 1097 969, 912 cm^{-1} .

Spektroskopische Daten von **38e** siehe Kapitel III, 3.2.

2.2. Umsetzung von **38d** mit LiBr

1.80 mmol **38d** in 15 ml Ether wurden mit 645 mg (7.43 mmol) LiBr versetzt und die farblose Suspension 2 d bei RT gerührt. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte

durch Ausschütteln der etherischen Phase mit Wasser. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde die Ausbeute spektroskopisch bestimmt. Neben nicht umgesetztem **38d** (0.33 mmol, 18%) lagen 1.43 mmol **38e** (79%) vor. Kurzweg – Destillation bei 60–70 °C/10⁻¹ Torr ergab 300 mg (60%) **38e** als farblose Flüssigkeit. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch Vergleich ihrer ¹H – NMR – Spektren mit denen authentischen Materials. Zur Synthese von **38e** und seinen spektroskopischen Daten siehe Kapitel III, 3.2.

2.3. 3 – (7 – Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept – 1 – yl)propan – 1 – ol (**39b**)

Von 68.0 mmol BuLi wurde das Hexan bei 12 Torr abgezogen und der verbliebene Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden bei –40 bis –50 °C 4.69 g (30.8 mmol) **39a** in 20 ml Ether innerhalb von 10 min zugetropft und die entstandene Suspension unter Erwärmen auf RT 22 h gerührt. Unter Eiskühlung wurden dann portionsweise 9.24 g (39.3 mmol) TosBr zugegeben und die Reaktionsmischung vor der wäßrigen Aufarbeitung unter Erwärmen auf RT weitere 20h gerührt. Die Vorreinigung des Rohprodukts erfolgte durch Destillation über eine kleine Brücke. Zur endgültigen Auftrennung der Reaktionsprodukte wurde das Destillat mit einem Siedebereich von 50–75 °C/10⁻¹ Torr über eine 6 cm – Vigreux – Kolonne erneut destilliert. Die erste Fraktion dieser Destillation mit einem Siedepunkt bis 36 °C/10⁻¹ Torr bestand aus 140 mg (2%) 3 – Bromprop – 1 – yl – 1 – tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**39e**). Die Identifizierung dieses Materials erfolgte durch Vergleich seines ¹H – NMR – Spektrums mit dem von unabhängig synthetisiertem **39e**. Zugabe von **39e** in das NMR – Röhrchen des Destillats ergab keine neuen Signale im Spektrum, sondern führte nur zur Intensitätssteigerung der bereits vorhandenen Peaks. (Die Synthese von **39e** ist in Kapitel 4.3. beschrieben.)

Mit einem Siedebereich von 36–50 °C/10⁻¹ Torr destillierten 940 mg eines 3.8 : 2.0 : 1.0 – Gemisches aus **39e** (2.18 mmol, 7%), 1 – Brom – 7 – (3 – bromprop – 1 – yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**39c**) (1.15 mmol, 4%) und **39b** (0.57 mmol, 2%) als

farblose Flüssigkeit. Die dritte Fraktion bei 50–60 °C/10⁻¹ Torr bestand aus 2.57 mmol (8%) **39b** neben 2.06 mmol (7%) **39c** als farblose Flüssigkeit. (Die Synthese von **39c** ist in Kapitel 3.4. beschrieben.) Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch die ¹H-NMR-Spektren und Vergleich mit Spektren der Reinverbindungen, ihre molare Zusammensetzung ergab sich aus der Integration der Spektren. Die letzte Fraktion bei 60–70 °C/10⁻¹ Torr lieferte 1.73 g (24%) reines **39b** als farblose Flüssigkeit. Die Gesamtausbeute an **39b** betrug damit 34%, neben 11% an **39c** und 9% an **39e**.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.36 (mc; 6H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.50–2.04 (m; 5H, 2-H₂, 3-H₂, -OH), 2.48 (s br.; 2H, 2'-H, 6'-H), 3.63 (mc; 2H, 1-H₂).

Bei Zugabe von D₂O vereinfacht sich das Multiplett bei δ = 3.63 zu einem Triplet mit J = 6.2 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.78 (t; C-3', C-5'), 20.32 (t; C-4'), 21.69 (s; C-1'), 24.05 und 30.99 (2 t; C-2, C-3), 27.99 (s; C-7'), 48.43 (d; C-2', C-6'), 61.97 (t; C-1).

MS (70 eV): m/e = 232/230 (<1%, M⁺), 151 (100), 135 (13), 121 (16), 107 (18), 105 (18), 98 (55), 91 (44), 79 (32).

C₁₀H₁₅⁷⁹BrO Ber. 230.03064 Gef. 230.029 (massenspektrometr.)

IR (Film): 3354, 2935, 2854, 1442, 1048 cm⁻¹.

C ₁₀ H ₁₅ BrO	(231.1)	Ber.	C 51.97	H 6.54
		Gef.	C 52.04	H 6.32

2.4. 4-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)butan-1-ol (**40b**)

und 1-Brom-7-(4-brombut-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**40c**)

Von 27.0 ml (43.2 mmol) Buli-Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 25 Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 10 min unter Außenkühlung mit Aceton-Trockeneis auf -65 °C 15 ml einer Lösung von 2.50 g (15.0 mmol) **40a** in Ether zugetropft. Die gelbe Suspension

wurde 24 h bei RT gerührt, auf 0 °C abgekühlt, portionsweise mit 6.85 g (29.1 mmol) TosBr und mit weiteren 30 ml Ether versetzt. Vor der wäßrigen Aufarbeitung unter Eisbadkühlung wurde der Ansatz unter langsamem Erwärmen auf RT 16 h gerührt. Die Reinigung des gelben, öligen Rohprodukts erfolgte durch Destillation bei 38–50 °C/10⁻³ Torr über eine Einboden–Vigreux–Kolonnen und lieferte 2.49 g einer farblosen Flüssigkeit. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Material erneut destilliert. Die 1. Fraktion mit einem Siedebereich von 45–53 °C/10⁻³ Torr lieferte 1.36 g eines farblosen Destillats, ein 1 : 3 – Gemisch aus **40b** (8%) und **40c** (23%). Das Verhältnis der beiden Verbindungen zueinander ergab sich aus der Integration des ¹H–NMR–Spektrums des Destillats.

Die Wiederholung des Versuchs in einem 2.2–fachem Ansatz ergab 2.54 g vorgereinigtes Produkt, das durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum weiter fraktioniert wurde. Dabei erhielt man wiederum ein Gemisch aus **40b** und **40c**, als Rückstand verblieben 0.70 g (9%) reiner **40b**. Die Isolierung von reinem **40c** war nicht möglich. Für die Ermittlung der unten angegebenen spektroskopischen Daten wurde das 1 : 3 – Gemisch aus **40b** und **40c** verwendet.

Spektroskopische Daten von **40b**

¹H–NMR (CCl₄): δ = 1.37 (mc; 6H, 3'–H₂, 4'–H₂, 5'–H₂), 1.46–1.85 (m; 6H, 2–H₂, 3–H₂, 4–H₂), 2.48 (mc; 2H, 2'–H, 6'–H), 2.79 (mc; 1H, –OH), 3.55 (mc; 2H, 1–H₂).

Bei Zugabe von D₂O verschwindet das Signal des Alkoholprotons, während sich das Multiplett bei δ = 3.55 zu einem Triplett mit J = 5.6 Hz vereinfacht.

¹³C–NMR (CDCl₃): δ = 19.90 (t; C–3', C–5'), 20.42 (t; C–4'), 22.11 (s; C–1'), 24.56, 27.68 und 32.65 (3 t; C–2, C–3, C–4), 28.20 (s; C–7'), 48.61 (d; C–2', C–6'), 62.52 (t; C–1).

MS (70 eV): m/e = 246/244 (6%, M⁺), 165 (35), 147 (19), 119 (29), 105 (63), 91 (100), 79 (68).

C₁₁H₁₇⁷⁹BrO Ber. 244.04629 Gef. 244.045 (massenspektrometr.)

IR (NaCl): 3555, 2933, 2856, 793 cm^{-1} .

Spektroskopische Daten von **40c**

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.37 (s br.; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.50–2.10 (m; 6H, 1'-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂), 2.48 (s br.; 2H, 2-H, 6-H), 3.37 (t, J = 6.4 Hz; 2H, 4'-H₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.87 (t; C-3, C-5), 20.38 (t; C-4), 21.81 (s; C-7), 26.93, 27.17, 32.68 und 33.47 (4 t; C-1', C-2', C-3', C-4'), 28.02 (s; C-1), 48.71 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 310/308/306 (16%, M⁺), 229/227 (9), 147 (15), 105 (63), 93 (75), 91 (100), 79 (88).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ Ber. 307.95989 Gef. 307.957 (massenspektrometr.)

3. Synthesen der 1-Brom-tricycloheptylhalogenide

3.1. 1-Brom-7-(2-chloreth-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**38h**)

Eine Lösung von 1.70 g (7.83 mmol) **38c** und 2.50 g (9.53 mmol) Triphenylphosphin in 25 ml CCl_4 wurde 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach ca. 1 h begann sich Triphenylphosphinoxid als farbloser Niederschlag abzuscheiden. Nach Abkühlen auf RT wurde ausgefallenes Triphenylphosphinoxid abfiltriert, die Lösung einrotiert, der Rückstand in Pentan aufgenommen, erneut vom Niederschlag abfiltriert und die Lösung einrotiert. Kurzweg-Destillation des Rohproduktes bei 40–60 °C/10⁻¹ Torr ergab 1.41 g (76%) **38h** als farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.37 (mc; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.16 (t, J = 6.4 Hz; 2H, 1'-H₂), 2.55 (mc; 2H, 2-H, 6-H), 3.66 (t, J = 6.4 Hz; 2H, 2'-H₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.75 (t; C-3, C-5), 20.23 (t; C-4), 20.38 (s; C-7), 27.11 (s; C-1), 31.99 (t; C-1'), 43.71 (t; C-2'), 49.25 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 238/236/234 (15%, M⁺), 187/185 (17), 173/171 (15), 157/155 (30), 119 (41), 105 (30), 93 (30), 92 (35), 91 (100), 79 (41), 72 (42), 65 (25), 51 (25).

$\text{C}_9\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$ Ber. 233.98110 Gef. 233.979 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2993, 2932, 2855, 1442, 1302, 1150, 1050, 930 cm^{-1} .

3.2. 1 – Brom – 7 – (2 – brometh – 1 – yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**38e**)

3.2.1. Synthese ohne LiBr – Zusatz

Von 48.0 mmol BuLi in Hexan wurde im Wasserstrahlvakuum das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 5 min 2.60 g (18.8 mmol) **38a** in 20 ml Ether bei 0 °C zugetropft. Nach 24 h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung unter Eiskühlung innerhalb von 15 min portionsweise mit 11.3 g (48.1 mmol) TosBr versetzt und vor der wäßrigen Aufarbeitung weitere 20 h bei RT gerührt. Destillation des Rohprodukts über eine Einboden – Vigreux – Kolonne lieferte 2.79 g (53%) **38e** als farblose Flüssigkeit bei 61 – 65 °C/10⁻¹ Torr.

3.2.2. Synthese unter LiBr – Zusatz

Die Reaktion wurde wie unter 3.2.1. beschrieben mit 227 mmol BuLi, 12.4 g (89.7 mmol) **38a** (zugegeben bei –40 bis –50 °C) und 54.0 g (230 mmol) TosBr durchgeführt. Nach beendeter TosBr – Zugabe wurde die Reaktionsmischung 17 h bei RT gerührt, mit 8.10g (93.3 mmol) Lithiumbromid versetzt und vor der wäßrigen Aufarbeitung weitere 7 h bei RT gerührt. Die Destillation des Rohprodukts ergab 13.2 g (53%) **38e**.

¹H – NMR (CCl_4): δ = 1.42 (mc; 6H, 3 – H₂, 4 – H₂, 5 – H₂), 2.28 (t, J = 6.4 Hz; 2H, 1' – H₂), 2.55 (mc; 2H, 2 – H, 6 – H), 3.49 (t, J = 6.4 Hz; 2H, 2' – H₂).

¹³C – NMR (CDCl_3): δ = 19.69 (t; C – 3, C – 5), 20.17 (t; C – 4), 21.11 (s; C – 7), 26.93 (s; C – 1), 32.08 und 32.17 (2 t; C – 1', C – 2'), 49.25 (d; C – 2, C – 6).

MS (70 eV): m/e = 282/280/278 (11%, M⁺), 201/199 (18), 187/185 (15), 173/171 (22), 159/157 (14), 120 (27), 119 (53), 105 (32), 92 (40), 91 (100), 79 (32), 77 (32),

65 (27), 51 (20).

$\text{C}_9\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ Ber. 279.92859 Gef. 279.932 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2930, 2854, 1442, 1286, 1209, 1164, 1049 cm^{-1} .

3.3. 1-Brom-7-(3-chlorprop-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**39d**)

Die Reaktion wurde wie unter 3.1. beschrieben mit 760 mg (3.29 mmol) **39b** und 1.03 g (3.93 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml CCl_4 durchgeführt und nach 16 h Kochen bei einer Badtemperatur von 70 °C aufgearbeitet. Kurzweg-Destillation bei 65–85 °C/10⁻³ Torr lieferte 280 mg (34%) **39d** als farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.36 (mc; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.93 (mc; 4H, 1'-H₂, 2'-H₂), 2.48 (s br.; 2H, 2-H, 6-H), 3.54 (mc; 2H, 3'-H₂).

3.4. 1-Brom-7-(3-bromprop-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**39c**)

Von 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi wurde im Wasserstrahlvakuum das Lösungsmittel abgezogen und der verbliebene Rückstand in 15 ml Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden bei -60 °C 2.14 g (14.1 mmol) **39a** in 25 ml Ether innerhalb von 15 min zugetropft. Die dunkelgrüne Suspension wurde unter Erwärmen auf RT 24 h gerührt und dann bei 0 °C portionsweise mit 7.59 g (32.3 mmol) TosBr und weiteren 30 ml Ether versetzt. Nach 12 h Rühren bei RT wurden 1.30 g (15.0 mmol) LiBr zugegeben und der Ansatz weitere 9 h bei RT gerührt. Die Destillation des Rohprodukts nach der wäßrigen Aufarbeitung bis 50 °C/10⁻¹ Torr liefert 750 mg hauptsächlich isomerisiertes Material. Die 2. Fraktion mit einem Siedebereich von 50–55 °C/10⁻¹ Torr ergab 2.07 g (50%) **39c** als farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.37 (mc; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.98 (mc; 4H, 1'-H₂, 2'-H₂), 2.53 (s br.; 2H, 2-H, 6-H), 3.47 (t, J = 6.2 Hz; 2H, 3'-H₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.81 (t; C-3, C-5), 20.29 (t; C-4), 20.87 (s; C-7), 27.59 (s; C-1), 26.59, 31.32 und 33.17 (3 t; C-1', C-2', C-3'), 48.74 (d; C-2,

C – 6).

MS (70 eV): m/e = 296/294/292 (<1%, M^+), 187/185 (<1), 173/171 (<1), 135 (27), 107 (58), 105 (42), 93 (100), 91 (78), 79 (62).

$C_{10}H_{14}^{79}Br^{81}Br$ Ber. 293.94424 Gef. 293.942 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2931, 2854, 1442, 1157, 1048 cm^{-1} .

4. Synthesen der Propellane **8** und **9**

4.1. Tetracyclo[5.3.0.0^{1,6}.0^{2,7}]decan (**8**) (aus **39d** und BuLi)

und seine Umlagerung zum 1,2,3,5,6,7 – Hexahydronaphthalin (**49**)

180 mg (0.72 mmol) **39d** in 10 ml Ether wurden bei $-45\text{ }^{\circ}C$ mit 0.80 ml (1.28 mmol) BuLi versetzt und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 30 min gerührt. Unter Erwärmen auf RT wurde der Ansatz weitere 2 h gerührt, wobei sich langsam ein farbloser Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der verbliebene farblose, kristalline Rückstand in C_6D_6 aufgenommen. Im 1H -NMR-Spektrum dieses Rohprodukts sind nur die typischen Signale von **8** sichtbar und keine Hinweise auf bereits gebildetes **49** zu finden. (Die spektroskopischen Daten von **8** sind im folgenden Kapitel 4.2. beschrieben.) Dieses Rohprodukt wurde 6 d im Tiefkühlfach eingefroren aufbewahrt und dann bei $25\text{ }^{\circ}C/10^{-3}$ Torr einer Kurzweg-Destillation unterworfen, die 50.0 mg (0.37 mmol, 51%) einer farblosen Flüssigkeit lieferte. Das direkt nach der Isolierung aufgenommene 1H -NMR-Spektrum des Destillats zeigt, daß **8** bereits teilweise zu **49** isomerisiert ist (**8** : **49** = 7 : 1). Eine Stunde später beträgt das Verhältnis von **8** : **49** bereits 1 : 2. Weitere vier Stunden später sind nur noch die Signale von **49** zu erkennen.

1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.42–2.42 (m; 12H, 1-H₂, 2-H₂, 3-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂), 5.32 (mc; 2H, 4-H, 8-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 23.84, 26.32 und 31.59 (3 t; C-1, C-2, C-3, C-5, C-6, C-7), 122.58 (d; C-4, C-8), 134.54 (s; C-9, C-10).

IR (Film): 2934, 2863, 1669, 1437, 1046 cm^{-1} .

4.2. Tetracyclo[5.3.0.0^{1,6}.0^{2,7}]decan (**8**) (aus **39c** und BuLi)

Alle für den folgenden Versuch benützten Geräte wurden vor ihrer Verwendung mit verdünnten Ammoniak gespült und sorgfältig getrocknet.

639 mg (2.17 mmol) **39c** in 15 ml Ether wurden bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.40 ml (2.24 mmol) BuLi versetzt und die Reaktionsmischung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die schwach gelbliche Suspension unter Erwärmen auf RT weitere 2.5 h gerührt, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der verbliebene Rückstand in C_6D_6 aufgenommen. Im ^1H -NMR-Spektrum dieses Rohmaterials sind nur die Signale von **8** sichtbar. Das Produkt wurde 1 d im Tiefkühlfach eingefroren aufbewahrt und dann erneut vermessen. Dieses zweite Spektrum ist nahezu identisch mit dem des Vortags, Signale von **49** sind nicht zu beobachten. Kurzweg-Destillation des Rohprodukts bei einer Badtemperatur von $57-70\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr lieferte 113 mg (0.84 mmol, 39%) **8** als farblose Flüssigkeit.

8 isomerisierte wieder langsam zu **49**. Der zur Verfügung stehende Zeitraum reichte aber für die Aufnahme der verschiedenen Spektren. Ein nach der Spektrenregistrierung aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß noch **8** vorhanden war und stellt damit sicher, daß wirklich die Signale von **8** (neben denen von **49**) registriert wurden. Die Signale von **49**, die beispielsweise im ^{13}C -NMR-Spektrum gut zu erkennen sind, werden nicht mitaufgeführt, sondern nur die Peaks von **8**.

Der Rückstand der Destillation wurde wäßrig aufgearbeitet und das so erhaltene Rohprodukt am Gaschromatographen untersucht. Es wurden exakt die bei der Trennung der Folgeprodukte von **7** verwendeten Bedingungen eingehalten (siehe Kap. 5.2.). Es ergaben sich keine Hinweise auf ein zum Tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non-1-yl-1-diethylether (**60a**) homologes Addukt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.07–2.25 (m; 12H, 3–H₂, 4–H₂, 5–H₂, 8–H₂, 9–H₂, 10–H₂), 2.99 (s br.; 2H, 2–H, 6–H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 21.11 (t; C–4), 22.84 (t; C–3, C–5), 31.83 (t; C–8, C–10), 35.04 (s; C–1, C–7), 41.50 (t; C–9), 63.30 (d; C–2, C–6).

MS (70 eV): m/e = 134 (100%, M^+), 119 (43), 105 (30), 91 (84), 67 (21).

IR (Film): 2925 $^\circ$, 2855 $^\circ$, 1454, 1437 $^\circ$, 1040 $^\circ$, 770, 588, 556 cm^{-1} .

* Resonanzen stammen möglicherweise auch von **49**.

4.3. 3–Bromprop–1–yl–1–tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**39e**)

4.3.1. Unabhängige Synthese aus **31c** und 1,3–Dibrompropan

Von 80.0 mmol **31a** wurde im Wasserstrahlvakuum der Ether abgezogen und der verbliebene Rückstand in 75 ml THF aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung portionsweise 14.3 g (77.8 mmol) MgBr_2 zugegeben und die entstandene Suspension 50 min bei 0 $^\circ\text{C}$ gerührt. Bei dieser Temperatur wurden 8.00 ml einer 0.1 M Dilithiumkupfertetrachlorid–Lösung in THF (0.80 mmol, 1%) zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 30 min gerührt. Anschließend wurden 8.10 ml (79.3 mmol) 1,3–Dibrompropan, wieder bei 0 $^\circ\text{C}$, zugetropft, der Ansatz unter Erwärmen auf RT 15 h gerührt und dann wäßrig aufgearbeitet. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Destillation über eine kleine Brücke und lieferte bei 47–50 $^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr 4.23 g (25%) **39e** als farblose Flüssigkeit. Aus dem mit unverbrauchtem 1,3–Dibrompropan verunreinigten Vorlauf konnten durch erneute Destillation weitere 4.91 g (29%) **39e** gewonnen werden. Die Gesamtausbeute an **39e** betrug damit 54%.

Der Rückstand der ersten Destillation wurde einer Kurzweg–Destillation unterworfen, die bei 70–100 $^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 610 mg (3%) einer gelben Flüssigkeit lieferte. Das $^1\text{H-NMR}$ – und hochaufgelöste Massenspektrum deuten darauf hin, daß es sich bei dieser Substanz wahrscheinlich um 1,3–Bis(1',1''–tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)

propan (**39k**) handelt. Eine endgültige Aussage ist aber nicht möglich, da nichtzu-
entfernende Verunreinigungen eine eindeutige Zuordnung zweier intensitätsschwa-
cher Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum verhindern (siehe unten).

Spektroskopische Daten von **39e**

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.21 (mc; 1H, 7-H), 1.27 (s br.; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂),
1.95 (mc; 4H, 1'-H₂, 2'-H₂), 2.20 (s br.; 2H, 2-H, 6-H), 3.41 (mc; 2H, 3'-H₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 9.12 (d; C-7), 17.96 (s; C-1), 20.60 (t; C-3, C-5),
21.11 (t; C-4), 28.68, 32.65 und 33.59 (3 t; C-1', C-2', C-3'), 41.77 (d; C-2,
C-6).

MS (20 eV): m/e = 216/214 (11%, M^+), 135 (27), 108 (29), 107 (56), 93 (100), 91
(29), 79 (35).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}$ Ber. 214.03573 Gef. 214.037 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2983, 2927, 2854, 1441, 1267, 1237 cm^{-1} .

Spektroskopische Daten von **39k**

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.14 (mc; 2H, 7'-H, 7''-H), 1.26 (mc; 12H, 3'-H₂, 4'-H₂,
5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 1.43-2.01 (m; 6H, 1-H₂, 2-H₂, 3-H₂), 2.15
(mc; 4H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 8.84 (d; C-7', C-7''), 20.72 (t; C-3', C-5', C-3'',
C-5''), 21.23 (t; C-4', C-4''), 29.62 (t; C-1, C-3), 41.56 (d; C-2', C-6',
C-2'', C-6'').

Nicht endgültig zugeordnet werden können die beiden folgenden Signale, wahr-
scheinlich aber liegen sie bei δ = 19.20 (s; C-1', C-1'') und 28.59 (t; C-2).

MS (70 eV): m/e = 228 (12%, M^+), 163 (12), 135 (16), 120 (61), 105 (71), 93 (70),
92 (57), 91 (100), 79 (78), 77 (53).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}$ Ber. 228.18781 Gef. 228.186 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2925, 2854, 1458, 1442 cm^{-1} .

4.3.2. aus **39c** und BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$

274 mg (0.93 mmol) **39c** in 15 ml Ether wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.70 ml (1.12 mmol) BuLi versetzt und die entstandene schwach gelbliche Lösung 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Ohne Erwärmen wurde der Ansatz wäbrig aufgearbeitet. Kurzweg-Destillation des Rohprodukts bei einer Badtemperatur von $70-80\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr ergab 190 mg (0.88 mmol, 95%) **39e** als farblose Flüssigkeit. Die Identifizierung des Materials erfolgte durch Vergleich seines ^1H -NMR-Spektrums mit dem von unabhängig synthetisiertem **39e**. Zugabe von **39e** in das NMR-Röhrchen des Destillats und erneute Spektrenaufnahme ergab keine neuen Signale, sondern führte nur zur Intensitätssteigerung der bereits vorhandenen Peaks.

^1H -NMR: siehe Kap. 4.3.1.

4.4. Tetracyclo[5.4.0.0^{1,6}.0^{2,7}]undecan (**9**) (aus **40c** und BuLi)

Alle im folgenden Versuch verwendeten Geräte wurden vor ihrem Gebrauch mit verdünntem Ammoniak gespült und sorgfältig getrocknet.

1.31 g eines Gemischs aus **40b** und **40c** (2.46 mmol **40b** und 2.05 mmol **40c**) in 10 ml Ether wurden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 4.60 ml (7.36 mmol) BuLi umgesetzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Unter Erwärmen auf RT wurde der Ansatz weitere 1.5 h gerührt, wobei sich langsam ein farbloser Niederschlag bildete. Anschließend wurde der Ether bei 12 Torr abgezogen und der Rückstand in C_6D_6 aufgenommen. Im ^1H -NMR-Spektrum dieses Rohprodukts sind die Signale von **9** sichtbar, es finden sich keine Hinweise auf olefinisches Umlagerungsmaterial. Kurzweg-Destillation des Rohprodukts bei einer Badtemperatur von $50-75\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr lieferte 290 mg (1.96 mmol, 96%) **9** als farblose Flüssigkeit. **9** war bei RT in C_6D_6 stabil. Das innerhalb von 19 Tagen wiederholt aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum des Destillats blieb unverändert. Auch nach 19 Tagen waren keine Signale von olefinischem Material zu erkennen.

Der Rückstand der Destillation wurde wäbrig aufgearbeitet und die Ausbeute an **40a**

spektroskopisch zu 96% (2.36 mmol) bestimmt.

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.81–1.03 und 1.80–2.00 (2 m; 8H, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂), 1.38 (s br.; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.18 (s br.; 2H, 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 11.69 (s; C-1, C-7), 19.87 und 23.93 (2 t; C-8, C-9, C-10, C-11), 21.54 (t; C-4), 21.63 (t; C-3, C-5), 49.19 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 148 (51 %, M^+), 133 (29), 120 (20), 119 (22), 107 (19), 106 (19), 105 (54), 93 (37), 92 (41), 91 (100), 79 (70), 77 (39), 41 (59), 39 (57).

IR (Film): 2922, 2850, 1436, 1002, 630, 569 cm^{-1} .

5. Versuche zur Synthese von Tetracyclo[5.2.0.0^{1,6}.0^{2,7}]nonan (7)

5.1. Metallierung von **38e** und **38h** bei tiefer Temperatur

5.1.1. 1-(2-Bromethyl)-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**38g**)

621 mg (2.22 mmol) **38e** in 13 ml Ether wurden bei -78°C mit 1.80 ml (2.88 mmol) BuLi 4 h gerührt und anschließend ohne Erwärmen wäßrig aufgearbeitet. Die ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute im Rohprodukt betrug 91%. Kurzweg-Destillation des Rohprodukts bei $25-30^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr lieferte 311 mg (70%) **38g** als farbloses Destillat.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.30 (s br.; 7H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 7-H), 2.26 (s br.; 2H, 2-H, 6-H), 2.35 (t, J = 7.2 Hz; 2H, 1'-H₂), 3.47 (t, J = 7.2 Hz; 2H, 2'-H₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 9.63 (d; C-7), 18.23 (s; C-1), 20.48 (t; C-3, C-5), 21.05 (t; C-4), 33.23 und 34.08 (2 t; C-1', C-2'), 41.89 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 202/200 (7%, M^+), 121 (13), 107 (40), 105 (27), 93 (100), 91 (41), 79 (53), 77 (38).

$\text{C}_9\text{H}_{13}^{79}\text{Br}$ Ber. 200.02008 Gef. 200.019 (massenspektrometr.)

5.1.2. 1 – (2 – Chlorethyl) – tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**38i**)

133 mg (0.57 mmol) **38h** in 15 ml Pentan und 5 ml Ether wurden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.35 ml (0.56 mmol) BuLi umgesetzt. Der Ansatz wurde eine Stunde unter langsamem Erwärmen auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann wässrig aufgearbeitet. Die Ausbeute wurde ^1H -NMR-spektroskopisch zu 0.57 mmol (100%) **38i** bestimmt. Die Charakterisierung des Produkts erfolgte durch Vergleich seines ^1H -NMR-Spektrums mit dem von unabhängig synthetisierten **38i**. Zugabe von **38i** in das NMR-Röhrchen des Rohprodukts und erneute Spektrenaufnahme ergab keine neuen Signale, sondern führte nur zur Intensitätssteigerung der bereits vorhandenen Peaks. ^1H -NMR: siehe Kap. III. 5.1.3.

5.1.3. Unabhängige Synthese von **38i**

3.22 g (23.3 mmol) **38a** und 7.51 g (28.6 mmol) Triphenylphosphin in 30 ml CCl_4 wurden 3 h bei einer Temperatur von $70-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ miteinander umgesetzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel abrotiert, der verbliebene Rückstand mit Pentan aufgenommen, der Niederschlag erneut abfiltriert und das Pentan abgezogen. Destillation des verbliebenen Rohprodukts bei $80-83\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ Torr}$ lieferte 2.78 g (76%) **38i** als farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.29$ (s br.; 7H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 7-H), 2.24 (s br.; 2H, 2-H, 6-H), 2.24 (t, teilweise überlagert, $J = 6.8\text{ Hz}$; 2H, 1'-H₂), 3.59 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$; 2H, 2'-H₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.72$ (d; C-7), 17.30 (s; C-1), 20.54 (t; C-3, C-5), 21.14 (t; C-4), 33.86 (t; C-1'), 41.80 (d; C-2, C-6), 44.49 (t; C-2').

MS (70 eV): $m/e = 158/156$ (18%, M^+), 121 (7), 107 (59), 105 (35), 93 (100), 91 (53), 79 (78), 77 (45).

IR (Film): 2987, 2926, 2855, 1442 cm^{-1} .

5.2. Umsetzungen von **38e** und **38h** mit BuLi bei RT

5.2.1. Umsetzung von **38e** mit BuLi bei RT

750 mg (2.68 mmol) **38e** in 15 ml Ether und 1.90 ml (3.04 mmol, 1.1 Äq.) BuLi wurden 5 h bei -78°C gerührt, wobei sich innerhalb von Minuten eine farblose Suspension bildete. Beim langsamen Erwärmen auf RT löst sich die Suspension bei ca. -30°C unter Bildung einer gelben Lösung. Nach vollständigem Erwärmen auf RT (3 h) wurde der Ansatz wäbrig aufgearbeitet. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether und gebildetes *n*-Butylbromid durch eine Kurzweg-Destillation bis zu einer Badtemperatur von $70^{\circ}\text{C}/12$ Torr entfernt. Die Ausbeute an **60a** im Rohprodukt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch zu 57% bestimmt.

Der verbliebene Rückstand der Destillation (506 mg einer gelblichen Flüssigkeit) wurde durch präparative Gaschromatographie unter den folgenden Bedingungen aufgetrennt:

Säule: 20% Silicon GE SE-30 auf Kieselgur

Säulenlänge: 4 m

Injektortemperatur: 180°C

Detektortemperatur: 180°C

Säulentemperatur: $125 - 200^{\circ}\text{C}$

Temperatur-Programm: 0-37 min: 125°C , ab 37 min Temperaturerhöhung um $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis $T_{\text{max}} = 200^{\circ}\text{C}$

Detektorart: Flammen-Ionisations-Detektor

Detektorgas: Sauerstoff (250 ml/min) und Wasserstoff (40 ml/min)

Trärgas: Stickstoff (250 ml/min)

Probenmenge: ca. 100 μl (unverdünnt)

Die Trennung ergab sechs verschiedene Verbindungen. Die Retentionszeiten (RZ) und grundsätzlich ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

1. Fraktion: Vermutlich Tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]nonan (**61a**) (RZ = 4 min); das Material

ist durch weitere flüchtige Verbindungen verunreinigt, die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

2. Fraktion: 1-(2-Bromethyl)bicyclo[4.1.0]hept-2-en (**62**) (RZ = 15 min, 1%); die Charakterisierung beruht ausschließlich auf dem ^1H -NMR-Spektrum und dessen großer Ähnlichkeit mit dem der analogen Chlor-Verbindung ⁰⁰).

3. Fraktion: Tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non-1-yl-1-diethylether (**60a**) (RZ = 24 min, 14%); Die Charakterisierung beruht auf den NMR-Spektren und dem hochaufgelösten Massenspektrum.

4. Fraktion: 7''-1'''-Bis(tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non-1-yl)-1-diethylether (**60b**) (RZ = 46 min, 2%); die Charakterisierung beruht auf dem hochaufgelösten Massenspektrum sowie dem ^1H -NMR-Spektrum und dessen Ähnlichkeit mit dem von **60a**.

5. Fraktion: 1,1'-Bis(tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]nonan) (**61b**) (RZ = 62 min, 2%); Die Charakterisierung beruht auf den NMR-Spektren und dem hochaufgelösten Massenspektrum.

6. Fraktion: (7'', 1'''-7''', 1''''-Tris(tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non-1-yl)-1-diethylether (**60c**) (RZ = 104 min, 1%); die Charakterisierung beruht auf dem ^1H -NMR-Spektrum und dessen Ähnlichkeit mit denen von **60a** und **60b**. Die Registrierung eines hochaufgelösten Massenspektrums war nicht möglich, das Molekül-Ion war nicht nachweisbar. Das Fragmentierungsmuster ähnelt aber stark dem von **60b**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist aufgrund der Vielzahl der Signale eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Einzig zuzuordnen sind die tieffeldverschobenen Peaks von C-1 und C-1'. Die Verschiebungen der weiteren Resonanzen entsprechen denen von **60a**.

Spektroskopische Daten von **61a**: siehe Kap. III. 5.2.2.

Spektroskopische Daten von **62**

^1H -NMR (CDCl_3). δ = 0.50–0.84 (m; 2H, 7-H₂), 1.08–2.42 (m; 7H, 1'-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 6-H), 3.41 (t, J = 7.8 Hz; 2H, 2'-H₂), 5.30–5.93 (m; 2H, 2-H,

3-H).

Spektroskopische Daten von 60a

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.03 (d, J = 6.2 Hz; 3H, $-\text{CHCH}_3$), 1.15 (t, J = 7.0 Hz; 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.41–1.92 (m; 12H, $2''-\text{H}$, $6''-\text{H}$, $3''-\text{H}_2$, $4''-\text{H}_2$, $5''-\text{H}_2$, $8''-\text{H}_2$, $9''-\text{H}_2$), 2.28 (s; 1H, $7''-\text{H}$), 3.23–3.63 (m; 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.69 (q, J = 6.2 Hz; 1H, $-\text{CHCH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 14.36 und 16.14 (2 q; C-2, C-2'), 16.42, 21.69 und 21.84 (3 t; C-3'', C-4'', C-5''), 25.69 und 26.44 (2 t; C-8'', C-9''), 40.59 (d; C-7''), 47.28 und 47.89 (2 d; C-2'', C-6''), 55.61 (s; C-1''), 64.06 (t; C-1'), 71.36 (d; C-1).

MS (70 eV): m/e = 194 (16%, M^+), 179 (10), 165 (6), 148 (51), 133 (25), 121 (35), 119 (43), 105 (19), 91 (37), 79 (36), 73 (100), 45 (98).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ Ber. 194.16706 Gef. 194.168 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2951, 2872, 1472, 1450, 1368, 1209, 1106 cm^{-1} .

Spektroskopische Daten von 60b

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.71–2.17 (m; 30H, $2''-\text{H}$, $6''-\text{H}$, $2'''-\text{H}$, $6'''-\text{H}$, $3''-\text{H}_2$, $3'''-\text{H}_2$, $4''-\text{H}_2$, $4'''-\text{H}_2$, $5''-\text{H}_2$, $5'''-\text{H}_2$, $8''-\text{H}_2$, $8'''-\text{H}_2$, $9''-\text{H}_2$, $9'''-\text{H}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$), 2.28 (s; 1H, $7'''-\text{H}$), 3.14–3.93 (m; 3H, $1-\text{H}$, $1'-\text{H}_2$).

MS (70 eV): m/e = 314 (<1%, M^+), 268 (19), 147 (26), 121 (49), 120 (38), 105 (25), 91 (50), 79 (37), 73 (100), 45 (69).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$ Ber. 314.26097 Gef. 314.257 (massenspektrometr.)

Spektroskopische Daten von 61b

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.32–2.08 (m; 26H, alle H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 16.99, 25.72 und 31.68 (3 t; C-4, C-4', C-8, C-8', C-9, C-9'), 25.17 (t; C-3, C-3', C-5, C-5'), 49.19 (d; C-7, C-7'), 51.13 (d; C-2, C-2', C-6, C-6'), 53.04 (s, C-1, C-1').

MS (20 eV): m/e = 242 (8%, M^+), 213 (15), 199 (11), 148 (24), 147 (50), 121 (77).

120 (100), 106 (14), 73 (35).

$C_{18}H_{26}$ Ber. 242.20346 Gef. 242.201 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2951, 2887, 2870, 1470, 1292 cm^{-1} .

Spektroskopische Daten von **60c**

1H -NMR (CCl_4): δ = 0.95 (d, J = 6.4 Hz; 3H, -CHCH₃), 1.08 (t, J = 7.8 Hz; 3H, -CH₂CH₃), 1.29–2.16 (m; 36H, 2''-H, 2'''-H, 2''''-H, 6''-H, 6'''-H, 6''''-H, 3''-H₂, 3'''-H₂, 3''''-H₂, 4''-H₂, 4'''-H₂, 4''''-H₂, 5''-H₂, 5'''-H₂, 5''''-H₂, 8''-H₂, 8'''-H₂, 8''''-H₂, 9''-H₂, 9'''-H₂, 9''''-H₂), 2.28 (s; 1H, 7''''-H), 3.00–3.69 (m; 3H, 1-H, 1'-H₂).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 63.91 (t; C-1'), 71.24 (d; C-1).

MS (70 eV): m/e = 268 (34%), 147 (46), 121 (100), 120 (71), 105 (33), 91 (72), 79 (62), 73 (78), 45 (66).

IR (Film): 2951, 2871, 1472, 1457, 1368, 1220, 1114, 1094 cm^{-1} .

5.2.2. Tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]nonan (**61a**)

Im vorhergehenden Versuch konnte **61a** nicht eindeutig identifiziert werden. Wahrscheinlich eluierte es als 1. Fraktion der gaschromatographischen Trennung zusammen mit anderen leichtflüchtigen Komponenten. Zu seiner Gewinnung wurden daher 1.19 g (4.25 mmol) **38e** mit 3.30 ml (5.28 mmol) BuLi wie unter 5.2.1. beschrieben umgesetzt. Nach der wäßrigen Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel über eine 6-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Durch einer Kurzweg-Destillation bis zu einer Badtemperatur von 95 °C/12 Torr wurden die flüchtigen Komponenten abgetrennt und in einem auf -78 °C gekühlten Schlenk-Kolben aufgefangen. (Der hauptsächlich aus **60a** bestehende Rückstand wurde verworfen.) Das Destillat enthielt viel *n*-Butylbromid, das durch vorsichtiges Einrotieren weitgehend entfernt werden konnte. Kurzweg-Destillation des Rückstands (219 mg) bei 30 °C/12 Torr in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage lieferte 54 mg (10%) verunreinigtes **61a** als

farblose Flüssigkeit. Die Verunreinigungen verhinderten eine Zuordnung der ^{13}C -NMR-Resonanzen. Die Charakterisierung beruht daher nur auf dem hochaufgelösten Massenspektrum und dem ^1H -NMR-Spektrum und dessen Ähnlichkeit mit dem von **61b**.

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.72 - 1.49$ (m; 14H, alle H).

MS (70 eV): $m/e = 122$ (8%, M^+), 121 (10), 105 (10), 93 (16), 91 (17), 85 (25), 73 (100), 56 (57), 45 (100).

C_9H_{14} Ber. 122.10955 Gef. 122.107 (massenspektrometr.)

5.2.3. Umsetzung von **38h** mit BuLi bei RT

972 mg (4.13 mmol) **38h** in 50 ml Pentan und 30 ml Ether wurden bei -40°C mit 2.70 ml (4.32 mmol, 1.1 Äq.) BuLi umgesetzt und 1 h unter langsamem Erwärmen auf -20°C gerührt, wobei es innerhalb von Minuten zur Bildung eines farblosen Niederschlags kommt. Nach vollständigem Erwärmen auf RT (2 h) wurde der Ansatz wässrig aufgearbeitet. Kurzweg-Destillation des Rohprodukts bis $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr lieferte 670 mg einer hellgelben Flüssigkeit die gaschromatographisch untersucht wurde. (Zu den Bedingungen der Trennung siehe Kap. III. 5.2.1.) Das erhaltene Chromatogramm ähnelt dem in Kap. III. 5.2.1. beschriebenen. Als einziges Produkt wurde **60a** isoliert (Die Ausbeute wurde nicht bestimmt). Auf die Isolierung weiterer Produkte wurde verzichtet.

^1H -NMR: siehe Kap. 5.2.1.

5.2.4. (Tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non-1-yl)-2-tetrahydrofuran (**62**)

1.44 g (5.14 mmol) **38e** in 20 ml THF wurden bei -78°C mit 3.40 ml (5.44 mmol) BuLi umgesetzt und vor der wässrigen Aufarbeitung unter Auftauen auf RT 18 h gerührt. Die Ausbeute an **62** im Rohprodukt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch zu 50% bestimmt. Das Rohprodukt wurde am Gaschromatograph getrennt (Bedingun-

gen siehe Kap. III. 5.2.1.) und **62** (5%) mit einer Retentionszeit von 56 min isoliert. Auf die Isolierung weiterer Produkte wurde verzichtet.

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.17–2.06 (m; 16H, 2'-H, 3-H₂, 3'-H₂, 4-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 6'-H, 8'-H₂, 9'-H₂), 2.23 (s; 1H, 7'-H), 3.36–3.86 (m; 2H, 5-H₂), 3.97 (t, J = 7.4 Hz; 1H, 2-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 16.39, 21.66, 22.14, 25.78, 26.17, 26.56 und 26.99 (7 t; C-3, C-3', C-4, C-4', C-5', C-8', C-9'), 40.86 (d; C-7'), 47.19 und 48.07 (2 d; C-2', C-6'), 54.10 (s; C-1'), 68.12 (t; C-5), 75.90 (d; C-2).

MS (70 eV): m/e = 192 (22%, M^+), 163 (11), 149 (25), 133 (20), 97 (40), 91 (22), 79 (25), 71 (100), 55 (15).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. 192.15141 Gef. 192.153 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2950, 2872, 1472, 1452, 1067 cm^{-1} .

5.2.5. Abfangversuch mit Thiophenol

Die Reaktion wurde wie unter III. 5.2.1. beschrieben durchgeführt. Nachdem sich der farblose Niederschlag bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst hatte, wurde Thiophenol im Überschuß zugegeben und der Ansatz nach Erwärmen auf RT wäßrig aufgearbeitet. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts ist identisch mit dem des Rohprodukts aus Versuch III. 5.2.1.. Hinweise auf die Bildung eines Thiophenol-Addukts ergaben sich nicht.

5.3. Deuterierungsexperimente

5.3.1. $[1,1-\text{D}_2]$ -2-Brom-ethan-1-ol (**63**)

10.0 g (238 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in 300 ml Ether vorgelegt und portionsweise mit 32.1 g (241 mmol) Aluminium(III)chlorid versetzt. Innerhalb von 10 min wurden 28.1 ml (251 mmol) 2-Brom-essigsäure-ethylester in 25 ml Ether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft und der Ansatz 2 h bei dieser Temperatur

gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch aufeinanderfolgende Zugabe von 10 ml Wasser, 10 ml 2 N Natronlauge und 30 ml Wasser. Destillation des Rohprodukts lieferte bei 25 °C/10⁻¹ Torr 16.9 g (53%) **63** als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.43 (s; 2H, 2-H₂), 3.78 (s; 1H, -OH).

Bei Zugabe von D₂O verschwindet das Signal bei δ = 3.78.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35.20 (t; C-2), 62.06 (q; C-1).

MS (70 eV): m/e = 128/126 (30%, M⁺), 47 (100), 33 (93).

C₂H₃²H₂O⁷⁹Br Ber. 125.96494 Gef. 125.963 (massenspektrometr.)

5.3.2. [1,1-D₂]-2-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethan-1-ol (D₂-38a)

Die Reaktion wurde durchgeführt wie in Kap. III. 1.1.3. beschrieben mit 80.0 mmol **31a** in 50 ml Ether, 16.6 g (90.2 mmol) Magnesiumbromid, 586 mg (2.85 mmol, 3%) Kupfer(I)bromid-dimethylsulfid-Komplex und 4.00 g (31.5 mmol) **63**. Kurzweg-Destillation des Rohprodukts bei 40-65 °C/10⁻¹ Torr lieferte 2.90 g (66%) **D₂-38a** als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.30 (s br.; 7H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 7'-H), 1.99 (s; 2H, 2-H₂), 2.22 (mc; 2H, 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.03 (d; C-7'), 16.17 (s; C-1'), 20.60 (t; C-3', C-5'), 21.14 (t; C-4'), 33.05 (t; C-2), 41.65 (d; C-2', C-6'), 61.91 (q; C-1).

MS (70 eV): m/e = 140 (27%, M⁺), 122 (18), 107 (81), 105 (40), 93 (67), 92 (51), 91 (82), 79 (100), 77 (55), 67 (34), 47 (90), 41 (54).

C₉H₁₂²H₂O Ber. 140.11701 Gef. 140.117 (massenspektrometr.)

5.3.3. 1-Brom-7-([2,2-D₂]-2-bromethyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (D₂-38e)

Die Reaktion wurde durchgeführt wie in Kap. III. 3.2.1. beschrieben mit 8.50 ml (13.6 mmol) BuLi in 10 ml Ether, 750 mg (5.35 mmol) **D₂-38a** und 3.21 g (13.7

mmol) TosBr. Kurzweg-Destillation des Rohprodukts bei $35-50\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-1}\text{ Torr}$ lieferte 922 mg **D₂-38e** als farblose Flüssigkeit. Dieses Destillat enthielt TosBr als Verunreinigung, das durch mehrmaliges Waschen mit Pentan in der Kälte entfernt wurde. Es verblieben 708 mg (47%) reines **D₂-38e**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s br.; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.29 (s; 2H, 1'-H₂), 2.58 (s; 2H, 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.81$ (t; C-3, C-5), 20.29 (t; C-4), 21.32 (s; C-7), 27.14 (s; C-1), 31.62 (q; C-2'), 32.11 (t; C-1'), 49.46 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV) m/e = 284/282/280 (19%, M⁺), 203/201 (40), 187/185 (32), 173/171 (36), 159/157 (24), 121 (99), 106 (62), 105 (50), 93 (98), 92 (100), 91 (98), 79 (89), 77 (50), 65 (38), 51 (36).

$\text{C}_9\text{H}_{10}^{2}\text{H}_2^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ Ber. 281.94114 Gef. 281.945 (massenspektrometr.)

5.3.4. ([8,8-D₂]-Tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non-1-yl)-1-diethylether (**64a**) und ([9,9-D₂]-Tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non-1-yl)-1-diethylether (**64b**)

Die Reaktion wurde durchgeführt wie in Kap. III. 5.2.1. beschrieben mit 511 mg (1.81 mmol) **D₂-38e** in 25 ml Ether und 1.30 ml (2.08 mmol) BuLi. Die Ausbeute an **64a** und **64b** im Rohprodukt wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu 51% bestimmt. Das Rohprodukt wurde am Gaschromatographen getrennt (Zu den Bedingungen der Trennung siehe Kap. III. 5.2.1.). Das Chromatogramm entspricht dem in Kap. III. 5.2.1. gefundenen. Als einzige Substanz wurde **64a/64b** mit einer Retentionszeit von 28 min isoliert. Die Ausbeute betrug 76.4 mg (22%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) $\delta = 0.99$ (d, J = 6.2 Hz; 3H, -CHCH₃), 1.10 (t, J = 7.0 Hz, 3H, -CH₂CH₃), 1.29-2.00 (m; 10H, 2''-H, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂, 6''-H, 8''-H₂ bzw. 9''-H₂), 2.19 (s; 1H, 7''-H), 2.99-3.51 (m; 2H, -CH₂CH₃), 3.56 (q, J = 6.2 Hz; 1H, -CHCH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 14.36$ und 16.17 (2 q; C-2, C-2'), 16.45, 21.72 und 21.84 (3 t; C-3'', C-4'', C-5''), 25.53 und 26.26 (2 t; C-8'', C-9''), 40.38 und

40.59 (2 d; C-7''), 47.28 und 47.89 (2 d; C-2'', C-6''), 55.46 und 55.61 (2 s; C-1''), 64.09 (t; C-1'), 71.39 (d; C-1).

Die beiden Triplets bei $\delta = 25.53$ und 26.26 sind von intensitätsschwachen Quintetts begleitet.

MS (70 eV): $m/e = 196$ (9%, M^+), 181 (9), 167 (8), 150 (22), 135 (16), 123 (25), 121 (25), 107 (19), 93 (23), 81 (21), 73 (92), 45 (100).

$C_{13}H_{20}^2H_2O$ Ber. 196.17961 Gef. 196.177 (massenspektrometr.)

5.4. Methylierungsexperimente

5.4.1. 1-Brom-7-(2-chlorprop-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**48**)

Die Darstellung von **48** durch Umsetzung von **45** mit Triphenylphosphin in Tetra-chlorkohlenstoff in Analogie zur Synthese von **38h** (s. Kap. III. 3.1.), **39d** (s. Kap. III. 3.3.) und **38i** (s. Kap. III. 5.1.3.) war nicht möglich. **48** wurde zwar gebildet, war aber stark durch olefinische Umlagerungsprodukte verunreinigt, die nicht abgetrennt werden konnten.

Zur Darstellung von **48** wurden daher 2.85 g (8.68 mmol) *N,N*-Diphenyl-chloro-phenylmethyleniminium-chlorid in 40 ml Methylenchlorid vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C innerhalb von 5 min ein Gemisch von 1.38 g (5.97 mmol) **45** und 1.50 ml (10.8 mmol) Triethylamin in 20 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt, der Ansatz 4.5 h bei RT gerührt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Kurzweg-Destillation des Rohprodukts bei 50–70 °C/10⁻¹ Torr lieferte 690 mg (46 %) **48** als farbloses Destillat, das nur geringfügig durch olefinisches Material verunreinigt war.

1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.43$ (mc; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.58 (d, J = 6.2 Hz; 3H, -CH₃), 2.05 (d, J = 6.2 Hz; 2H, 1'-H₂), 2.54 (s br.; 2H, 2-H, 6-H), 4.18 (tq, J = 6.2 Hz; 1H, 2'-H₂).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 19.81$ (t, C-3, C-5), 19.99 (s; C-7), 20.20 (t C-4), 25.11 (q; C-3'), 26.47 (s; C-1), 40.28 (t; C-1'), 50.07 und 50.16 (2 d; C-2,

C-6), 57.70 (d; C-2').

MS (70 eV): $m/e = 252/250/248$ (9%, M^+), 187/185 (12), 153 (36), 105 (67), 91 (100), 79 (42), 77 (40).

$C_{10}H_{14}^{79}Br^{37}Cl$ Ber. 249.99380 Gef. 249.99 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2928, 2856, 1442, 1157, 1050 cm^{-1} .

5.4.2. (8-Methyl-tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non-1-yl)-1-diethylether (69a) und
(9-Methyl-tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]non-1-yl)-1-diethylether (69b)

Die Reaktion wurde durchgeführt wie in Kap. III. 5.2.3. beschrieben mit 495 mg (1.98 mmol) **48** in 30 ml Ether und 1.40 ml (2.24 mmol) BuLi. Die Ausbeute an **69a** und **69b** im Rohprodukt wurde 1H -NMR-spektroskopisch zu 57% bestimmt. Das Rohprodukt wurde am Gaschromatographen getrennt (Zu den Bedingungen der Trennung siehe Kap. III. 5.2.1.). Das Chromatogramm deutete wieder auf die Bildung mehrerer Produkte hin. Als einzige Substanz wurde **69a/69b** mit einer Retentionszeit von 29 min isoliert (Ausbeute 16%).

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.89-1.33$ (m; 9H, $-CH_3$), 1.41-2.27 (m; 11H, 2''-H, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂, 6''-H, 8''-H, 9''-H₂ bzw. 8''-H₂, 9''-H), 1.98 (s; 1H, 7''-H), 3.00-3.71 (m; 3H, 1-H, 1'-H).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist auf Grund der Vielzahl der Linien nicht auswertbar. Einige Signallagen sind:

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 46.25$ (d), 56.16 und 56.22 (2 s), 64.09 (t), 71.18 (d).

MS (70 eV): $m/e = 208$ (<1%, M^+), 193 (11), 162 (17), 147 (28), 135 (69), 133 (29), 119 (17), 107 (26), 105 (25), 93 (40), 91 (35), 79 (42), 73 (100), 45 (100).

$C_{14}H_{24}O$ Ber. 208.18272 Gef. 208.18 (massenspektrometr.)

IR (Film): 2939, 1472, 1458, 1375, 1368, 1212, 1107 cm^{-1} .

Literaturverzeichnis

- 1) *J. Altmann, E. Babab, J. Ltzchaki, D. Ginsburg*, Tetrahedron Suppl. **8**, Part 1, 279 (1966).
- 2a) Eine Zusammenfassung früherer Arbeiten findet sich in *D. Ginsburg*, Propellanes, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 2b) *ibid.* S. 30.
- 3) Eine Zusammenfassung neuerer Arbeiten findet sich in *K. B. Wiberg*, Acc. Chem. Res. **17**, 379 (1984).
- 4a) *K. B. Wiberg, J. E. Hiatt, G. Burgmaier*, Tetrahedron Lett. **1968**, 5855.
- 4b) *K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. W. Shen, S. J. LaPlace, W. C. Hamilton, M. D. Newton*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7402 (1972).
- 5) *C. S. Gibbons, J. Trotter*, Can. J. Chem. **51**, 87 (1973).
- 6) *U. Szeimies – Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J. – P. Declerq*, Ang. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 848 (1978).
- 7) *J. – P. Declerq, G. Germain, M. Van Meerssche*, Acta Cryst. **B34**, 3472 (1978).
- 8) *U. Szeimies – Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J. – P. Declerq*, Nouv. J. Chim. **1979**, 3, 357.
- 9) *P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A. – D. Schlüter, G. Szeimies*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7378 (1981).
- 10) *M. D. Newton, J. M. Schulman*, *ibid.* **94**, 773 (1972).
- 11) *W. – D. Stohrer, R. Hoffmann*, *ibid.* **94**, 779 (1972).
- 12) *M. D. Newton, J. M. Schulman*, *ibid.* **94**, 4391 (1972).
- 13) *J. J. Dannenberg, T. M. Prociw*, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1973** 291.
- 14) *M. L. Herr*, Tetrahedron **1977**, 1897.
- 15) *K. B. Wiberg*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1227 (1983).

- 16) J. E. Jackson, L. C. Allen, *ibid.* **106**, 591 (1984).
- 17) D. P. G. Hamon, V. C. Trenerry, *ibid.* **103**, 4962 (1981).
- 18a) K. Mlinari – Majerski, Z. Majerski, *ibid.* **102**, 1418 (1980).
- 18b) K. Mlinari – Majerski, Z. Majerski, *ibid.* **105**, 7398 (1983).
- 19) P. G. Gassman, G. S. Prochl, *ibid.* **102**, 6862 (1980).
- 20) K. B. Wiberg, F. H. Walker, *ibid.* **104**, 5239 (1982).
- 21) K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *ibid.* **107**, 6410 (1985).
- 22a) J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 5839.
- 22b) J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 3099.
- 23a) E. v. Honegger, H. Huber, E. Heilbronner, W. P. Dailey,,
K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7172 (1985).
- 23b) K. B. Wiberg, W. P. Dailey, F. H. Walker, S. T. Wadell,
L. S. Crocker, M. Newton, *ibid.* **107**, 7247 (1985).
- 23c) K. B. Wiberg, S. T. Wadell, K. Laidig, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 1553.
- 24) K. B. Wiberg, F. H. Walker, W. E. Pratt, J. Michl,
J. Am. Chem. Soc. **105**, 3638 (1983).
- 25a) M. W. Rathke, *ibid.* **92**, 3222 (1970).
- 25b) H. O. House, D. S. Crumrine, A.Y. Teraniski, H. D. Ohnstead,
ibid. **95**, 3310 (1973).
- 25c) J. Mulzer, M. Zippel, G. Brüntrup, J. Segner, J. Finke,
Ann. **1980**, 1108.
- 26) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, McGraw – Hill Book Company
Japan 1984 und dort zitierte Literatur.
- 27) J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry* Vol. 1,
S. 59, Pergamon Press 1982.
- 28) M. P. Cava, R. L. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 654 (1960).
- 29a) E. Müller, *Chem. Ber.* **108**, 1394 und 1401 (1975).
- 29b) E. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1201 und 1203.

- 30a) P. G. Gassman, K. D. Olson, L. Walter, R. Yamaguchi,
J. Am. Chem. Soc. **103**, 4977 (1981).
- 30b) P. G. Gassman, K. D. Olson, *ibid.* **104**, 3740 (1982).
- 30c) P. G. Gassman, J. L. Smith, J. Org. Chem. **48**, 4438 (1983).
- 30d) P. G. Gassman, J. L. Smith, Tetrahedron Lett. **1984**, 3051.
- 31a) G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz, W. Mickler,
Chem. Ber. **111**, 1922 (1978).
- 31b) P. Dietz, G. Szeimies, Chem. Ber. **111**, 1938 (1978).
- 32) S. Mazur, A. H. Schroder, M. C. Weiss, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun. **1977**, 262.
- 33) P. Dietz, G. Szeimies, Chem. Ber. **113**, 398 (1980).
- 34) K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr., J. Org. Chem. **31**, 2250 (1966).
- 35) K. B. Wiberg, G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. **92**, 571 (1970).
- 36) K. C. Bishop III, Chemical Reviews **76**, 461 (1976).
- 37) W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. **83**,
2019 (1961).
- 38) L. A. Paquette, G. Zon, *ibid.* **96**, 224 (1974).
- 39) H. - O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C - NMR - Spektroskopie,
Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 108 (1984).
- 40) S. Hoz, M. Albeck, M. Livneh, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2475 (1979).
- 41) E. P. Blanchard, Jr., A. Cairncross, *ibid.* **88**, 487 (1966).
- 42) F. G. Bordwell, B.B. Jarvis, *ibid.* **95**, 3585 (1973).
- 43) E. C. Ashby, R. N. DePriest, A. Tuncay, S. Srivastava,
Tetrahedron **1982**, 5251.
- 44a) E. C. Ashby, R. N. DePriest, A. B. Goel, *ibid.* **1981**, 1763.
- 44b) E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. DePriest, *ibid.* **1981**, 3729.
- 44c) E. C. Ashby, R. N. DePriest, A. B. Goel, B. Wenderoth, T. N.
Pham, J. Org. Chem. **49**, 3545 (1984).

- 45) *E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. DePriest*, *ibid.* **46**, 2429 (1981).
- 46) *I. L. Franklin*, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1070 (1949).
- 47) *N. C. Baird*, *Tetrahedron* **1970**, 2185.
- 48) *P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).
- 49) *K. B. Wiberg*, *Angew. Chem.* **1986**, 312.
- 50) *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1971 – 72, F – 186.
- 51) *M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh*, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, S. 81f, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1979.
- 52) *M. J. Böseken, Mlle. E. Arrias*, *Rec. Trav. Chim. Pays – Bas* **54**, 711, (1935).
- 53) *H. B. Heubest, S. A. Khan*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1036
- 54a) *J. Martell, C. Huyuh*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 985.
- 54b) *M. Julia, D. Arnold*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 737 und 747.
- 55) *G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel, J. Harnisch*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2135.
- 56) *T. Butkowskij – Walkiw*, *Dissertation, Universität München* 1985.
- 57) *K. Semmler*, *Dissertation, Universität München* 1986.
- 58) *J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies – Seebach, G. Szeimies*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3683.
- 59) *H. – G. Zoch*, *Dissertation, Universität München* 1982.
- 60) *I. Fleming*, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, S. 115, John Wiley & Sons, London 1976.
- 61) *L. Horner*, *Pure Appl. Chem.* **9**, 225 (1964).
- 62) *K. Mislow*, *Rec. Chem. Prog.* **28**, 217 (1967).
- 63) *Y. Gaoni, A. Tomazic*, *J. Org. Chem.* **50**, 2948 (1985).

- 64) A. - D. Schlüter, Dissertation, Universität München 1984.
- 65) L. A. Paquette, G. Zon, J. Am. Chem. Soc. **96**, 203 (1974).
- 66) S. Searles, *ibid.* **73**, 124 (1951).
- 68) J. F. Normant, J. Villieras, F. Scott, Tetrahedron Lett. **1977**, 3263.
- 69) K. Nützel in Methoden der organischen Chemie (Houben - Weyl - Müller)
Bd. 13/2a, 4. Aufl., S. 174 und 176, Thieme Verlag Stuttgart 1973.
- 70) L. Friedman, A. Shani, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7101 (1974).
- 71) F. T. Fang, J. K. Kochi, G. S. Hammond, *ibid.* **80**, 563 (1958).
- 72) U. Szeimies - Seebach, A. Schöffler, R. Römer, G. Szeimies, Chem.
Ber. **114**, 1767 (1981).
- 73) K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor,
P. Schertler, J. Lavanish, Tetrahedron **1965**, 2749.
- 74) A. Greenberg, *ibid.* **1978**, 3509.
- 75) R. Appel, Angew. Chem. **87**, 863 (1975).
- 76) B. A. Arbusow, Pure Appl. Chem. **9**, 307 (1964).
- 77) W. Hückel, W. Kraus, Liebigs Ann. Chem. **654**, 49 (1962).
- 78) W. Hückel, H. Waiblinger, Chem. Ber. **97**, 165 (1964).
- 79) K. - D. Baumgart, H. Harnisch, U. Szeimies - Seebach, G. Szeimies,
ibid. **118**, 2883 (1985).
- 80) W. Schmid, Universität München, persönliche Mitteilung.
- 81) W. v. E. Doering, L.H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1989 (1961).
- 82) F. H. Walker, K. B. Wiberg, *ibid.* **104**, 2056 (1982).
- 83) K. B. Wiberg, W. E. Pratt, W. F. Bailey, J. Am. Chem. Soc.
99, 2297 (1977).
- 84) J. Michl, G. J. Radziszewski, J.W. Downing, K. B. Wiberg, F. H.
Walker, R. D. Miller, P. Kovacic, M. Jawdosiuk, V. Bonacic - Koutecky,
Pure Appl. Chem. **55**, 315 (1983).
- 85) K. B. Wiberg, W. P. Dailey, F. H. Walker, S. T. Waddell, L. S.

- Crocker, M. Newton*, J. Am. Chem. Soc. **107**, 7247 (1985).
- 86) *S. Diemer*, Bericht zum Fortgeschrittenenpraktikum, Universität München 1986.
- 87a) *M. Christl*, Chem. Ber. **108**, 2781 (1975).
- 87b) *K. Wüthrich, S. Meiboom, L. C. Snyder*, J. Chem. Phys. **52**, 230, (1970).
- 88) *R. Römer*, Dissertation, Universität München 1983.
- 89) *H. Harnisch*, Arbeitsbericht, Universität München 1980.
- 90) *T. Fujisawa, S. Iida, T. Sato*, Chem. Lett. **1984**, 1173.
- 91) *P. E. Eaton, G. H. Temme, III*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7508 (1973).
- 92) *J. J. Dannenberg, T. M. Prociw, C. Hutt*, *ibid.* **96**, 913 (1974).
- 93) *K. B. Wiberg, G. A. Epling, M. Jason*, *ibid.* **96**, 912 (1974).
- 94) *J. Belzner*, Dissertation, Universität München 1988.
- 95) *R. Hoffmann*, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971).
- 96) *K. B. Wiberg*, Angew. Chem. **1986**, 312 und dort zitierte Literatur.
- 97) *J. Gastinger, O. Dammer*, Tetrahedron **1978**, 2939.
- 98) *W. F. Maier, P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1891 (1981).
- 99a) *W. Bunge* in Methoden der organischen Chemie (*Houben – Weyl*), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.
- 99b) *J. A. Riddick, W. Bunger* in Techniques of Chemistry (*A. Weissberger*), Bd. II, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970.
- 100) *G. L. Closs, L. E. Closs*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2022 (1963).
- 101) *R. T. Taylor, L. A. Paquette*, J. Org. Chem. **43**, 242 (1978).
- 102) *R. Otto, O. v. Gruber*, Liebigs Ann. Chem. **142**, 92 (1867).
- 103) *H. O. House, Ch. – Y. Chu, J. M. Wilkins, H. J. Umen*, J. Org. Chem. **40**, 1460 (1975).
- 104) *R. F. Nystrom*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 610 (1959).

- 105) C. R. Noller in Organic Syntheses, Vol. 3, S. 835, John Wiley & Sons, New York 1955.
- 106) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, R. S. Wilhelm, J. Org. Chem. **49**, 3943 (1984).
- 107) F. Richter in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 6. Band, 2. Ergänzungswerk, 4. Aufl., S. 287, Springer Verlag, Berlin 1984.

Lebenslauf

Name:	Jan Morf
Geburtsdatum:	23.5.1958
Geburtsort:	Marburg/Lahn
Eltern:	Ursula Morf, geb. Thielemann und Dr. Dieter Morf
Schulbesuch:	1964 – 1968 Stuntz – Schule (Volksschule), München
	1968 – 1972 Wilhelmsgymnasium, München
	1972 – 1977 Oskar – von – Miller – Gymnasium, München
Schulabschluß:	24.6.1977 Abitur
Studium:	Nov. 1977 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Regensburg
	Nov. 1978 Wechsel an die Ludwig – Maximilians – Universität München
	Mai 1980 Diplomchemiker – Vorprüfung
	Nov. 1982 Diplomchemiker – Hauptprüfung
	Jan. 1983 – Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr.
	Okt. 1983 G. Szeimies
	seit Nov. 1983 Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für organische Chemie der Ludwig – Maximilians – Universität München
Wehrdienst:	1.10.1986 – Ernst – von – Bergmann – Kaserne, München
	31.12.1987 und Zentrales Institut des Sanitätsdienstes der Bundeswehr München
Beruflicher Werdegang:	Nov. 1983 – Sep. 1986 teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für organische Chemie der Ludwig – Maximilians – Universität München
	und
	Jan. 1988 – März 1988 organische Chemie der Ludwig – Maximilians – Universität München

